



UNIVERSIDAD PABLO DE OLAVIDE

DEPARTAMENTO DE BIOLOGÍA MOLECULAR E INGENIERÍA BIOQUÍMICA

EMPLEO DE MEZCLAS DE OXIDANTES EN ETAPAS TCF DEL BLANQUEO DE PASTAS CELULÓSICAS DE MATERIAS PRIMAS ALTERNATIVAS A LAS CONVENCIONALES

Memoria presentada por
Malgorzata Agata Kowalska
Para optar al Grado de Doctor
por la Universidad Pablo de Olavide

ILDEFONSO PÉREZ OT, Profesor Titular de Universidad del Departamento de Biología Molecular e Ingeniería Bioquímica, Área de Ingeniería Química, de la Universidad Pablo de Olavide de Sevilla

Y

M^a JESÚS DE LA TORRE MOLINA, Profesora Titular de Universidad del Departamento de Biología Molecular e Ingeniería Bioquímica, Área de Ingeniería Química, de la Universidad Pablo de Olavide de Sevilla

INFORMAN:

Que el trabajo presentado por Dña Malgorzata Agata Kowalska, “*Empleo de mezclas de oxidantes en etapas TCF del blanqueo de pastas celulósicas de materias primas alternativas a las convencionales*”, ha sido realizado en los laboratorios del Departamento de Biología Molecular e Ingeniería Bioquímica, Área de Ingeniería Química, de la Universidad Pablo de Olavide de Sevilla, bajo nuestra dirección, reuniendo las condiciones exigidas para ser presentado como la Tesis Doctoral.

Para que conste y surta los efectos oportunos, firmamos el presente informe en Sevilla a veintiséis de enero de dos mil doce.

Fdo.: Ildefonso Pérez Ot

Fdo: M^a Jesús de la Torre Molina

| | | |
|----------------|--|------------|
| I. | RESUMEN | 1. |
| II. | INTRODUCCIÓN | 7. |
| II.1 | EL PAPEL | 7. |
| II.1.1 | Problemática medioambiental | 9. |
| III. | OBJETIVOS Y PLAN DEL TRABAJO | 13. |
| IV. | PASTA CELULÓSICA Y PAPEL | 19. |
| IV.1. | SITUACIÓN MUNDIAL DE PRODUCCIÓN DE PASTA Y PAPEL | 19. |
| IV.1.1. | Materias primas para la obtención de pasta celulósica | 21. |
| | IV.1.1.1. Consideraciones medioambientales | 22. |
| | IV.1.1.2. Materias primas alternativas a la madera | 22. |
| | IV.1.1. 2.1. Abacá | 24. |
| | IV.1.1.2.2. Podas de olivo | 27. |
| IV.2. | CARACTERÍSTICAS DE MATERIAS PRIMAS | 29. |
| IV.2.1. | Celulosa | 31. |
| IV.2.2 | Hemicelulosas | 32. |
| IV.2.3. | Lignina | 33. |
| IV.3. | OPERACIONES IMPLICADAS EN LA FABRICACIÓN DE PAPEL | 34. |
| IV.3.1. | Procesos de pasteo | 36. |
| | IV.3.1.1. Proceso de pasteo “a la sosa” | 39. |
| | IV.3.1.2. Proceso de pasteo con disolventes orgánicos | 41. |
| | IV.3.1.2.1. Proceso de pasteo a la etanolamina | 43. |

| | | |
|-----------------|--|-----|
| IV. 3.2. | Refinado de pastas celulósicas | 45. |
| IV.3.2.1. | Alteraciones de la superficie y de morfología de la fibra | 47. |
| IV.3.2.2. | Descubrimientos recientes | 49. |
| IV.3.2.3. | Refinado de las materias primas alternativas a la madera | 51. |
| IV.3.3. | Blanqueo de pastas celulósicas | 57. |
| IV.3.3.1. | Blanqueo TCF e ECF | 61. |
| IV.3.3.1.1. | Blanqueo con el peróxido de hidrógeno | 65. |
| IV.3.3.1.1.1. | Mecanismos del blanqueo con el peróxido de hidrógeno | 67. |
| IV.3.3.1.1.2. | Aditivos y catalizadores | 70. |
| IV.3.3.1.1.3. | Variables del proceso | 73. |
| IV.3.3.1.1.4. | Peróxido en el blanqueo de pastas de materia prima alternativa a la convencional | 75. |
| IV.3.3.1.1.5. | Estudios recientes sobre el blanqueo de pastas con el peróxido de hidrógeno | 78. |
| IV.3.3.1.1.5.1. | <i>Bioblanqueo</i> | 80. |
| IV.3.3.1.2. | Blanqueo con peroxiácidos y peroxosales | 82. |
| IV.3.3.1.2.1. | Ácido peracético | |
| IV.3.3.1.2.1.1. | <i>Mecanismos del blanqueo con el ácido peracético</i> | |
| IV.3.3.1.2.1.2. | <i>Variables del proceso de blanqueo con el ácido peracético</i> | 84. |
| | | 85. |
| IV.3.3.1.2.2. | Blanqueo con el perborato sódico | 88. |
| IV.3.3.1.2.3. | Blanqueo de pastas de materias primas alternativas a las convencionales | 91. |
| IV.3.3.1.2.4. | Estudios recientes sobre el blanqueo de pastas con peroxiácidos y peroxosales | 93. |
| | | 96. |

| | | |
|----------------|--|-------------|
| V. | PARTE EXPERIMENTAL | 98. |
| V.1. | MÉTODOS DE ANÁLISIS | 98. |
| V.1.1. | Caracterización de las materias primas | 98. |
| | V.1.1.1. Preparación de las muestras (Norma TAPPI T 257) | 99. |
| | V.1.1.2. Humedad (Norma TAPPI T | 99. |
| | V.1.1.3. Cenizas (Norma TAPPI T 211) | 99. |
| | V.1.1.4. Solubilidad en agua caliente (Norma TAPPI T 257) | 99. |
| | V.1.1.5. Solubilidad en sosa (Norma TAPPI T 212) | 100. |
| | V.1.1.6. Extraíbles con etanol-benceno (Norma TAPPI T 204) | 100. |
| | V.1.1.7. Lignina (Norma TAPPI T 222) | 101. |
| | V.1.1.8. Holocelulosa (Método de Wise et al.) | 101. |
| | V.1.1.9. α -Celulosa (Norma TAPPI T203 0S-61) | 101. |
| V.1.2. | Caracterización de las pasta blanqueadas | 102 |
| | V.1.2.1. Rendimiento | 103. |
| | V.1.2.2. Índice Microkappa (Norma TAPPI um 246) | 103. |
| | V.1.2.3. Viscosidad | 104. |
| | V.1.2.4. Grado de refinado | 104. |
| V.2. | CARACTERIZACIÓN DE LAS HOJAS DE PAPEL | 105. |
| V.2.1. | Preparación y acondicionamiento de las hojas de papel | 105. |
| V.2.2. | Gramaje | 105. |
| V.2.3. | Índice de tracción, longitud de ruptura y alargamiento | 105. |
| V.2.4. | Resistencia al estallido | 106. |
| V.2.5. | Resistencia al desgarro (Método Elmendorf) | 106. |
| V.2.6. | Índice de reflectancia (Grado de blancura UNE/ISO) | 107. |
| V.3. | INSTALACIONES EXPERIMENTALES | 107. |
| V.3.1. | Desintegrador de pastas celulósicas | 107. |
| V.3.2. | Molino refinador de pasta PFI | 108. |
| VI.3.3. | Refinómetro Shopper-Riegler | 108. |

| | | |
|----------------|--|------|
| V.3.4. | Formador de hojas | 109. |
| V.3.5. | Prensa para hojas | 109. |
| V.3.6. | Secador de hojas | |
| V.4. | PROCEDIMIENTOS | 112. |
| V.4.1. | Obtención de las pastas | 112. |
| V.4.2. | Blanqueo | 113. |
| V.4.3. | Refinado de las pastas | 114. |
| V.4.4. | Formación de hojas de papel | 114. |
| V.5. | DISEÑO EXPERIMENTAL | 115. |
| VI. | RESULTADOS EXPERIMENTALES Y DISCUSIÓN | 118. |
| VI.1. | CARACTERIZACIÓN DE LAS MATERIAS PRIMAS | 119. |
| VI.2. | BLANQUEO TCF DE PASTA DE ABACÁ CON DISTINTAS MEZCLAS DE AGENTES DE BLANQUEO EN UNA SOLA ETAPA | 123. |
| VI.2.1. | Blanqueo TCF de pasta de abacá con mezcla de peróxido de hidrógeno y ácido peracético en una sola etapa | 125. |
| | VI.2.1.1. Características de las pastas celulósicas blanqueadas | 129. |
| | VI.2.1.2. Características de las hojas de papel | 154. |
| | VI.2.1.3. Condiciones de operación más favorables | 164. |
| VI.2.2. | Blanqueo TCF de pasta de abacá con la mezcla de peróxido de hidrógeno y perborato sódico en una sola etapa | 167. |
| | VI.2.2.1. Características de la composición de las pastas celulósicas blanqueadas | 174. |
| | VI.2.2.2. Características de las pastas celulósicas blanqueadas | 186. |
| | VI.2.2.3. Características de las hojas de papel | 197. |
| | VI.2.2.4. Condiciones de operación más favorables | 204. |
| VI.2.3. | Blanqueo TCF de pasta de abacá con la mezcla de ácido peracético y perborato sódico en una sola etapa | 207. |
| | VI.2.3.1. Características de la composición de las pastas celulósicas blanqueadas | 213. |
| | VI.2.32. Características de las pastas celulósicas blanqueadas | 222. |

| | | |
|----------------|---|------|
| | VI.2.33. Características de las hojas de papel | 229. |
| | VI.2.34. Condiciones de operación más favorables | 235. |
| VI.2.4. | Comparación de blanqueos de pasta celulósica de abacá “a la sosa” | 238. |
| VI.3. | BLANQUEO TCF DE PASTA DE OLIVO A LA ETANOLAMINA CON DISTINTAS MEZCLAS DE AGENTES DE BLANQUEO EN UNA SOLA ETAPA. ESTUDIOS DE REFINADO DE LAS PASTAS BLANQUEADAS. | 243. |
| VI.3.1. | Blanqueo de pasta de podas de olivo a la etanolamina con la mezcla de ácido peracético y peróxido de hidrógeno en una sola etapa | 247. |
| | VI.3.1.1. Características de las pastas celulósicas blanqueadas | 251. |
| | VI.3.1.2. Estudios de efecto de refinado sobre las propiedades de las pastas blanqueadas y de hojas de papel correspondientes | 270. |
| | VI.3.1.2.1. Propiedades de las pastas y de hojas de papel correspondientes sin refino (Modelo 0) | 270. |
| | VI. 3.1.2.1.1. Condiciones de operación más favorables | 282. |
| | VI.3.1.2.2. Propiedades las pastas y de hojas de papel refinadas a 500 revoluciones PFI (Modelo I) | 285. |
| | VI. 3.1.2.2.1. Condiciones de operación más favorables | 296. |
| | VI.3.1.2.3. Propiedades las pastas y de hojas de papel refinadas a 0, 500, 1000 revoluciones PFI (Modelo II) | 298. |
| | VI. 3.1.2.3.1. Condiciones de operación más favorables | 311. |
| | VI.3.1.2.4. Propiedades de las pastas y de hojas de papel refinadas a 500, 750, 1000 revoluciones PFI (Modelo III) | 313. |
| | VI. 3.1.4.1. Condiciones de operación más favorables | 326. |
| | VI.3.1.2.5. Propiedades de las pastas y de hojas de papel refinadas a 0, 500, 750, 1000 revoluciones PFI (Modelo IV) | 328. |
| | VI. 3.1.2.5.1. Condiciones de operación más favorables | 339. |
| VI.3.2. | Blanqueo de pasta de podas de olivo a la etanolamina con la mezcla de perborato sódico y peróxido de hidrógeno en una sola etapa | 341. |
| | VI.3.2.1. Características de las pastas celulósicas blanqueadas | 345 |
| | VI.3.2.2. Estudios de efecto de refinado sobre las propiedades de las pastas blanqueadas y de hojas de papel correspondientes | 366. |
| | VI.3.2.2.1. Propiedades de las pastas y de hojas de papel correspondientes sin refino (Modelo 0) | 366. |
| | VI. 3.2.2.1.1. Condiciones de operación más favorables | 379. |
| | VI.3.2.2.2. Propiedades las pastas y de hojas de papel refinadas a 500 revoluciones PFI (Modelo I) | 382. |
| | VI. 3.2.2.2.1. Condiciones de operación más favorables | 394. |

| | |
|--|-------------|
| VI.3.2.2.3. Propiedades las pastas y de hojas de papel refinadas a 0, 500, 1000 revoluciones PFI (Modelo II) | 396. |
| VI. 3.2.2.3.1. Condiciones de operación más favorables | 410. |
| VI.3.2.2.4. Propiedades de las pastas y de hojas de papel refinadas a 500, 750, 1000 revoluciones PFI (Modelo III) | 412. |
| VI. 3.2.4.1. Condiciones de operación más favorables | 425. |
| VI.3.2.2.5. Propiedades de las pastas y de hojas de papel refinadas a 0, 500, 750, 1000 revoluciones PFI (Modelo IV) | 427. |
| VI. 3.2.2.5.1. Condiciones de operación más favorables | 438. |
| VI.3.3. Blanqueo de pasta de podas de olivo a la etanolamina con la mezcla de perborato sódico y ácido peracético en una sola etapa | 440 |
| VI.3.3.1. Características de las pastas celulósicas blanqueadas | |
| VI.3.3.2. Estudios de efecto de refinado sobre las propiedades de las pastas blanqueadas y de hojas de papel correspondientes | 444. |
| VI.3.3.2.1. Propiedades de las pastas y de hojas de papel correspondientes sin refino (Modelo 0) | 463. |
| VI. 3.3.2.1.1. Condiciones de operación más favorables | 463. |
| VI.3.3.2.2. Propiedades de las pastas y de hojas de papel refinadas a 500 revoluciones PFI (Modelo I) | 476. |
| VI. 3.3.2.2.1. Condiciones de operación más favorables | 480. |
| VI.3.3.2.3. Propiedades de las pastas y de hojas de papel refinadas a 0, 500, 1000 revoluciones PFI (Modelo II) | 492. |
| VI. 3.3.2.3.1. Condiciones de operación más favorables | 494. |
| VI.3.3.2.4. Propiedades de las pastas y de hojas de papel refinadas a 500, 750, 1000 revoluciones PFI (Modelo III) | 508. |
| VI. 3.3.4.1. Condiciones de operación más favorables | 510. |
| VI.3.3.2.5. Propiedades de las pastas y de hojas de papel refinadas a 0, 500, 750, 1000 revoluciones PFI (Modelo IV) | 523. |
| VI. 3.3.2.5.1. Condiciones de operación más favorables | 526. |
| Comparación de blanqueos de pasta celulósica de olivo a la etanolamina | 537. |
| VI.3.4. Vi.3.4.1. Comparacion del estudio de efecto de refinado sobre las propiedades de las pastas blanqueadas y de hojas de papel | 539. |
| VII. CONCLUSIONES | 542. |
| VIII. RECOMENDACIONES FINALES | 548. |
| IX. BIBLIOGRAFÍA | 555. |

ÍNDICE

RESUMEN

El incremento continuado en la demanda de materias primas madereras conduce a un progresivo aumento de la escasez de madera y puede dar lugar a una gradual deforestación del suelo en algunas zonas del planeta. Frente a esta situación, una posible solución sería encontrar otras fuentes de fibras alternativas a las especies madereras convencionales capaces de satisfacer las necesidades del mercado.

Una de las opciones más destacables en el camino de la industria papelera hacia la sostenibilidad y reducción de la demanda de madera, parece ser el aprovechamiento de las fibras procedentes de cultivos agrícolas, sobre todo en las zonas de la plantación abundante y/o el déficit de la materia prima convencional. Esas fibras constituyen una excelente materia prima alternativa a las fibras madereras para la producción de pasta celulósica. Es un material de relativamente bajo coste, de alta recuperación y gran abundancia, de un corto ciclo de crecimiento, técnicamente y químicamente viable para sustituir y/o complementar el suministro de madera para la industria papelera.

De manera general, la fabricación de papel implica dos etapas: obtención de pasta y formación de hojas.

La obtención de pasta consiste en transformación de las materias primas en fibras celulósicas aisladas en suspensión acuosa diluida, mediante la separación de la lignina, que es el agente que, a modo de cemento, aglomera las fibras celulósicas y fija su posición. En la formación de hojas de papel, la pasta, tratada convenientemente para desarrollar algunas propiedades características, se somete a operaciones que tienen por finalidad extenderla en forma de laminas y eliminar la mayor parte de su humedad.

Prácticamente todas las fibras celulósicas pueden ser usadas en la fabricación de una hoja de papel, pero las propiedades del producto final dependerán de las características de las fibras utilizadas y de los procesos aplicados en la producción de pasta y de las hojas de papel (pasteado, blanqueo, refinado).

La aparición en los últimos años de nuevas legislaciones reguladoras de los procesos contaminantes de la industria papelera y la cada vez más alta conciencia ambiental de la sociedad han provocado el cambio de los procesos de blanqueo, ya que, precisamente, ésta será la sección de la fábrica de papel que provoque una mayor contaminación, especialmente, si se emplea el cloro elemental. Por lo anteriormente dicho en este trabajo se estudia el uso de distintos oxidantes (peróxido de hidrógeno, perborato sódico, ácido peracético) en las secuencias totalmente libres del cloro elemental (TCF).

Como punto de partida se realiza el análisis físico-química de las propiedades del olivo y de abacá, como posibles materias primas para la producción de pastas celulósicas, constatando su aptitud como materias primas para la fabricación de pasta celulósica para papel.

Se ensayó un diseño experimental factorial de composición central para el estudio de la influencia de las variables de operación de los distintos procesos de blanqueo de pasta de abacá “a la sosa” y de podas de olivo a la etanolamina, sobre las propiedades de las pastas y de hojas de papel procedentes de ellas.

Se estudió los blanqueos TCF de las pastas de abaca “a la sosa” y las de olivo a la etanolamina con las distintas mezclas de reactivos oxidantes una sola etapa con (la mezcla de ácido peracético y perborato sódico, la mezcla de ácido peracético y peróxido de hidrógeno, y finalmente la mezcla de perborato sódico y peróxido de hidrógeno).

En el blanqueo de pastas de abacá “a la sosa”, con el objetivo de comparar los resultados obtenidos después de los estudios realizados se fijó el intervalo de valores independientes de operaciones: temperatura (55-85°C), tiempo (30-120 min), pH (9-11), concentración de peróxido de hidrógeno (0,5-1,5% s.p.s), concentración de perborato sódico (1-5% s.p.s); concentración de ácido peracético (0,5-3,5% s.p.s).

Asimismo, en el blanqueo de pasta de podas de olivo a la etanolamina, se mantuvo constante el intervalo de valores independientes de operaciones: temperatura (55-85°C), tiempo (30-150 min), pH (9-11), concentración de peróxido de hidrógeno (1-4% s.p.s), concentración de perborato sódico (2-8% s.p.s); concentración de ácido peracético (2-6% s.p.s).

Los datos experimentales se ajustaron a un modelo polinómico de segundo orden, encontrándose las ecuaciones que relacionan las distintas variables dependientes con las de operación, capaces de reproducir los resultados experimentales de las primeras con errores menores del 15% en la mayoría de los casos.

En esta misma línea, se realizó una comparación de los resultados obtenidos en los blanqueos de las pastas de abacá y de podas de olivo.

Finalmente, se realizaron los estudios de la influencia de distintos modelos del refinado - Modelo 0 (pastas sin refinar), Modelo I (refino 500 PFI en todos los casos), Modelo II (refino 0, 500, 1000 PFI), Modelo III (refino 500, 750, 1000 PFI), Modelo IV (refino 0, 500, 750, 1000 PFI) -- sobre las propiedades de las pastas de olivo a la etanolamina anteriormente blanqueadas con distintas mezclas de agente oxidantes, así como sobre las hojas de papel obtenidas de ellas. Para analizar la influencia de las variables de operación (cuyos valores

se normalizan entre -1 y +1), sobre las características de las pastas blanqueadas y de las hojas de papel correspondientes, se utilizó un diseño factorial de composición central. Se encontraron las ecuaciones que, relacionando las variables dependientes con las de operación, fueron capaces de reproducir los resultados experimentales de las primeras con errores menores del 15%, en la mayoría de los casos. Se realizó una comparación de los resultados obtenidos en función del tipo de blanqueo y del modelo de refinado aplicado.

En los blanqueos de la pasta de abacá y de olivo con la mezcla de peróxido de hidrógeno y perborato sódico se obtuvo el menor grado de blancura comparándolos con los blanqueos con la mezcla de peróxido de hidrógeno y ácido peracético, y con los realizados con ácido peracético y perborato sódico. El índice kappa 5,55 y 10,31 para las pastas de abacá y de olivo, respectivamente, disminuye en razón de un 76 y un 61,23% frente a las correspondientes pastas crudas. En ambos casos la mayor reducción del valor del índice kappa se observa para las pastas blanqueadas con la mezcla de ácido peracético y perborato sódico en una sola etapa. Los mejores valores de las características químicas de las pastas en cuanto al contenido en lignina, en alfacelulosa y holocelulosa, se obtuvo para los blanqueos con la mezcla de peróxido de hidrógeno y perborato sódico.

El blanqueo de pastas de abacá con la mezcla de peróxido de hidrógeno y perborato sódico proporcionó el mejor resultado óptimo de índice de desgarro ($20,85 \text{ mNm}^2/\text{g}$), y el peor de alargamiento (4,58%). El valor óptimo de la longitud de ruptura más alto se obtuvo para la pasta blanqueada con la mezcla de ácido peracético y peróxido de hidrógeno (4781 m), y del índice de estallido (4,12 kN/g), para las pastas blanqueadas con la mezcla de ácido peracético y perborato sódico.

La pasta blanqueada de olivo presentaron una buena aptitud al proceso de refinado, que mejoró significativamente la calidad de las hojas de papel obtenidas, siendo las pastas blanqueadas con la mezcla de peróxido de hidrógeno y perborato sódico las que proporcionaron los valores más altos de longitud de ruptura (5072,00 m), y de índice de estallido (3,45 kN/g), mientras que las pastas blanqueadas con la mezcla de ácido peracético y peróxido de hidrógeno, se caracterizaron por tener los mejores valores óptimos de índice de desgarro ($4,88 \text{ mNm}^2/\text{g}$) y de alargamiento (4,69%).

SUMMARY

The constantly rising demand of wood raw material leads to its progressive scarcity and can result in the gradual deforestation of some earth areas. Facing with the current situation, one possible solution could be seeking for an alternative source of cellulose fibers, capable to meet the market requirements.

One of the most remarkable solutions on the way of the pulp and paper industry towards sustainability, as well as reduction of the wood demand, seems to be the usage of agricultural non-wood fibers, especially in the areas of intensive crop production and/or deficit of conventional wood raw material. These fibers are an excellent alternative material for cellulose pulp production, characterized by relatively low cost, high recovery index and abundance, short growth cycle, technically and chemically feasible to replace and/or supplement the wood supply for the pulp and paper industry.

The pulp and paper manufacturing generally involves two steps: pulping and paper sheet formation.

Pulping aims at transforming raw materials into cellulosic fibers by their isolation in the aqueous suspension medium and removing of lignin, that acts as a cement-like agent, agglomerating and fixing cellulosic fibers position. In the paper sheets formation, the cellulose pulp undergoes suitable treatment in order to develop some desired characteristic properties, and is subsequently subjected to a series of operations aiming at its extension in the form of paper layer and elimination of the majority of its moisture.

To all intents and purposes, all cellulosic fibers might be used in the paper sheet formation, nevertheless the final product properties will depend on the fibers characteristics as well as the operations applied in the production of pulp and resulting paper sheets (pulping, bleaching, beating among others).

Recently, the appearance of the new environmental regulations that place restriction on pulp and paper industry emissions, together with rising environmental awareness of the society have forced changes in the pulp bleaching technology, since, this is precisely the most pollutant section of the paper manufacturing, especially if elemental chlorine is used.

For all the above mentioned reasons, in this paper we studied the use of various bleaching oxidants (hydrogen peroxide, sodium perborate, peracetic acid) in the totally chlorine free (TCF) sequences.

The analysis of physico-chemical properties of olive wood trimmings and abaca crops, as potential alternative non-wood raw material for the pulp production is set as a starting point, confirming their suitability for pulp and paper manufacturing.

The experimental factorial design of central composition was used in order to assess the influence of the operating variables, used in the different bleaching processes of abaca soda pulp and olive wood trimmings ethanolamine pulp, on the pulp and resulting paper sheets properties. We studied the single-stage TCF bleaching of abaca soda pulps and the ethanolamine olive wood trimmings pulp with the different mixtures of oxidizing reagents (mixture of peracetic acid and sodium perborate mixture of peracetic acid and hydrogen peroxide, and finally the mixture of sodium perborate and hydrogen peroxide).

Beginning with the abaca pulp bleaching, the range of operations independent variable were set for the purpose of the results obtained comparison: temperature (55-85°C), time (30-120 min) pH (9-11), hydrogen peroxide concentration (0.5-1.5% o.d.p.), sodium perborate concentration (1-5% o.d.p.) peracetic acid concentration (0.5-3, 5% o.d.p.).

In a similar manner, the operation conditions of the ethanolamine olive pruning pulp bleaching were set: temperature (55-85°C), time (30-150 min), pH (9-11), hydrogen peroxide concentration (1-4% sps), sodium perborate concentration (2-8% sps) peracetic acid concentration (2-6% sps).

The experimental data were adjusted to the second order polynomial model, resulting in the equations that relate the dependent and independent variables, capable of reproducing the experimental results of the former with the errors lower than 15% in most cases. Along the same lines, we performed a comparison of the results obtained in the bleaching of abaca and olive trimmings pulps.

Last but not least, the influence of different models of pulp beating - Model 0 (not-refined pulp), Model I (500 PFI beating in all cases), Model II (beating 0, 500, 1000 PFI), Model III (beating 500, 750, 1000 PFI), Model IV (beating 0, 500, 750, 1000 PFI) - on the previously bleached, with studied mixtures of oxidizing agent, olive pulp and paper properties were investigated.

In order to analyze the influence of operating variables (which values were normalized between -1 and +1), on the characteristics of bleached pulp and resulting paper sheets, the central composite factorial design were used. We found the equations able to relate the dependent variables with the operational ones, reproducing the experimental results of the former with errors lower than 15%, in most cases.

Subsequently, the comparison of the results obtained was asses, we took into consideration the pulp bleaching and refining model applied.

The lowest pulp brightness, for both abaca and olive wood trimmings pulps bleaching, was achieved in the one-stage bleaching with the mixture of hydrogen peroxide and sodium perborate, comparing with hydrogen peroxide and peracetic acid bleaching, and those made with peracetic acid and sodium perborate.

The kappa index of abaca and olive trimmings pulp, 5.55 and 10.31, decreases by 76 and 61.23%, respectively, with reference to corresponding unbleached pulps. In both cases the highest reduction of the kappa index value is observed for pulp bleached with mixture of peracetic acid and sodium perborate in a single step operation. The best chemical characteristics in terms of the lignin, alpha-cellulose and holocellulose contents, were obtained in the single-step bleaching with a mixture of hydrogen peroxide and sodium perborate.

The abaca pulp bleaching with the mixture of hydrogen peroxide and sodium perborate resulted in the best optimal value of the tear index ($20.85 \text{ mNm}^2/\text{g}$), and the worst of the stretch index (4.58%). The highest optimal breaking length value was obtained with the pulp bleached with a mixture of peracetic acid and hydrogen peroxide (4781 m), whereas the burst index (4.12 kN/g) for pulps bleached with a mixture of peracetic acid and sodium perborate.

The bleached olive wood trimmings pulps showed a good aptitude for the beating process, which resulted in a significant improvement of obtained paper sheets quality, performing the best results of the breaking length (5072.00 m), and the burst index (3.45 kN / g), in case of the olive trimmings pulp bleached with a mixture of hydrogen peroxide and sodium perborate, while the pulp bleached with a mixture of peracetic acid and hydrogen peroxide, were characterized by the highest optimal values of tear index ($4.88 \text{ mNm}^2 / \text{g}$) and stretch index (4.69%)

II. INTRODUCCIÓN

Según datos de la FAO (*Food and Agriculture Organization*) la producción mundial de papel y cartón ha crecido durante los últimos cuarenta y ocho años a razón del 4,6% anual, pasando desde los 74 millones de toneladas en 1961 hasta los 373 millones de toneladas en 2009 [1]. Se prevé que la demanda mundial de papel y cartón a largo plazo crecerá en torno al 2,1% anual, con lo que previsiblemente alcanzará las 490 millones de toneladas en el 2020 [2].

El consumo de papel per cápita se cita a menudo como indicador del nivel de vida de los habitantes un país. Desgraciadamente, también está relacionado con la contribución a la contaminación de las aguas, la atmósfera y el suelo, a la tala de bosques y a la generación de basura. Es por ello que es de especial relevancia el estudio de nuevos métodos de producción de papel minimizando el impacto medioambiental.

I.1 EL PAPEL

La norma española UNE 57-003 define el papel como "*una hoja constituida esencialmente por fibras celulósicas de origen natural, afieltradas y entrelazadas*". Otra definición de papel muy parecida es la extraída de un autor americano que lo considera como "*un material en forma de hoja constituido por fibras enlazadas consigo mismas*" [3]. A veces, algunos autores añaden a la definición de papel anterior "*al estar fabricado en un proceso húmedo*".

De todos los materiales que la gente ha utilizado para la escritura, el papel es el más difundido a través del mundo. Su nombre deriva del papiro, que era el material que usaban los antiguos egipcios, griegos y romanos. Sin embargo, el papiro es sólo uno de los predecesores del papel.

La historia del papel se inicia en China en el año 105, cuando el chambelán de la corte Ts'ai Lun ofreció al emperador Hai una blanca hoja de papel. La innovación de Ts'ai Lun fue la desintegración de las fibras vegetales y trapos con un mazo pesado de madera en un mortero de piedra [4].

Durante los 600 años siguientes, los chinos ocultaban su invención de tal manera que hoy en día los historiadores desconocen de que material estaban hechas las primeras hojas, pese a que es de suponer que para su producción se utilizaba los restos textiles, trapos viejos y redes de pesca usadas que contenían las fibras de cáñamo y hierba de China (ramio), esparto o lino [4,5].

En el año 751, durante la expedición árabe hacia la frontera China, el gobernador militar del califato de Bagdad capturó, en Samarcanda, tras la batalla de Telas, dos fabricantes de papel. Con su ayuda construyó un molino papelerero en esta ciudad, localidad propicia para ello, ya que tenía mucha agua, canales de regadío y campos de lino y cáñamo. Tras varios siglos de guardar el secreto de su elaboración, los árabes utilizando la antigua ruta de seda, probablemente a mediados del siglo X introdujeron el papel a España (Califato de Córdoba), donde llegan a ser importantes las fábricas de Toledo, en 1085, y Valencia, en años posteriores. De este modo, el papel se extendió hacia el resto de Europa a través de España. Pese a todo, la preferencia del uso del pergamino como soporte para escribir retrasó hasta el final del siglo XIV la aparición de los molinos en Centro-Europa. Más tarde, gracias a la invención de la imprenta en el año 1440 por Johann Gutenberg gozaron de una enorme expansión; así, el primer molino alemán, situado a las puertas de Núremberg, es del 1390, mientras que el primero de Bélgica, data del 1405 y fue fundado por Juan Español en las afueras de Bruselas [3-6]. En Polonia, el primer molino de papel se construyó en un pueblo cerca de Cracovia en el año 1491, seguidos en los años posteriores por los molinos en Poznań, Gdańsk, Słupsk, Lublin, Lvov y Vilnius. La papelera más antigua de Polonia, que hasta hoy sigue funcionando se estableció en los afueras de Varsovia en el año 1774 [5]

Hasta el año 1670 no se introdujeron mejoras apreciables en las técnicas de producción de pasta y papel. Fue entonces cuando los molinos eólicos del Zaan holandés se utilizaron para la trituración de trapos la primera pila holandesa llamada máquina refinadora de cilindro. La verdadera revolución industrial de la producción del papel empezó cuando el francés Nicholas – Louis Robert en el año 1799 dio el primer paso hacia la mecanización de la hasta aquel momento, producción manual. La maquina fue perfeccionada y completada en Inglaterra por los hermanos Fourdrinier en colaboración con la fábrica de máquinas Hall de Dartford y por el ingeniero inglés Bryan Donki [4-6]

Simultáneamente, debido al creciente consumo del papel, la obtención de materias primas empezó a constituir un serio problema, creándose una enorme desproporción entre la oferta y la demanda. Hasta entonces, las materias primas utilizadas para la elaboración de papel de escribir (trapos de lino, algodón, etc.) tenían que ser incoloras, lo que indudablemente limitaba las fuentes de suministro. Esto forzó el desarrollo de los métodos de blanqueo. El cloro descubierto por Scheele en 1774 y Berthollet en 1785 puso de manifiesto sus propiedades como agente de blanqueo y la conveniencia de aplicarlo en forma de hipoclorito sódico, potásico o cálcico, ampliando de esta forma el campo de utilización a materias coloreadas. Hacia finales del siglo XVIII, todos los esfuerzos iban encaminados hacia la obtención de pasta de papel a partir de madera y paja de cereales.

El primer proceso para obtener pasta a partir de la madera se desarrolló en los años 1843-44 por F.G. Keller en Saxonia (Alemania), obteniéndose una pasta mecánica, por molienda de la madera. Posteriormente, en 1869, se modificó el proceso, con la introducción de un tratamiento previo de la madera con vapor de agua. Con la intención de mejorar las características de la pasta mecánica, que ofrecía poca resistencia física y se coloreaba por acción de la luz solar, se desarrollaron los procesos químicos para la obtención de pasta. Ya a primeros del siglo XIX, en Inglaterra, se obtuvo pastas a partir de paja de cereales y disoluciones de sosa y sulfuro, y en el año 1854 Watt y Burgess patentaron el proceso de cocción con sosa a presión superior a la atmosférica. Para evitar la adición continua de carbonato sódico, lo que encarecía el proceso, éste se modificó en el año 1884, cuando el químico alemán Carl F. Dahl introdujo directamente sulfato sódico en la etapa de recuperación de reactivos, observándose una notable mejoría en la calidad de la pasta obtenida, debida a la presencia de sulfuro sódico en el licor de cocción. Dada la gran resistencia mecánica que ofrece el papel procedente de estas pastas, el proceso se denominó kraft (fuerte). Posteriormente, se han desarrollado una serie de procesos semiquímicos tales como el de la sosa en frío, sulfito ácido, bisulfito y sulfito neutro, y otros más recientes como los procesos hidrotrópicos, al ácido nítrico, al cloro y los que utilizan disolventes orgánicos (alcoholes, acetona, ácido acético, etc.), o aplicaciones biotecnológicas [3,5-9].

De manera general, la fabricación de papel implica la obtención de pasta celulósica y la formación de hojas. La obtención de pasta consiste en la transformación de las materias primas en fibras celulósicas aisladas en una suspensión acuosa diluida, mediante la separación de la lignina, que a modo de cemento, aglomera las fibras celulósicas y consolida su posición. En la formación de hojas de papel, la pasta tratada convenientemente para desarrollar algunas propiedades características, se somete a operaciones que tienen por finalidad extenderla en forma de láminas y eliminar la mayor parte de su humedad [3]

II.1.1. Problemática medioambiental

En la obtención de pastas celulósicas se pueden considerar dos procesos: el primero, de cocción o pasteado de las materias primas para conseguir una pasta celulósica cruda, y el segundo, de blanqueo de la pasta anterior para obtener el adecuado grado de blancura. En el primer proceso se producen grandes cantidades de lejías de cocción de alto poder contaminante, principalmente si se utilizan reactivos que contienen azufre, como ocurre cuando se emplean los procesos al sulfito y kraft [7, 8,10].

Desde hace tiempo se conoce la posibilidad de conseguir pastas celulósicas mediante la utilización

de disolventes orgánicos libres de azufre (procesos organosolv) [9,11-13]. El desarrollo de esos procesos se debe principalmente a la escasez de alternativas a los procesos convencionales y a las nuevas realidades económicas y, principalmente, medioambientales, ya que impacto ambiental de los disolventes orgánicos es menor comparando con los procesos convencionales, además de la viabilidad de la recuperación de los reactivos empleados [7-9,14]. Los procesos organosolv se han aplicado, con distinto éxito, a todo tipo de maderas, más puntualmente y dentro del ámbito que nos ocupa, a distintos vegetales no madereros [12-14,40,55-57].

El pasteado "a la sosa", además de ser el más antiguo y libre de compuestos de azufre, es el más simple de todos, y está especialmente indicado para la madera de tipo frondoso, aunque también resulta útil para las coníferas y para materias primas alternativas a las convencionales [3, 7,15-17].

Uno de los factores de especial relevancia en la fabricación de papel a escala industrial es la obtención del producto con determinados parámetros técnicos (blancura, resistencia, durabilidad...), en función de su aplicación posterior. Estos parámetros dependen del carácter de la materia prima empleada, además de los procesos de pasteo, blanqueo y refinado.

El proceso de refinado es una operación mecánica donde en medio acuoso se modifica la morfología de las fibras celulósicas y cuyo objetivo principal es mejorar las propiedades físicas del papel resultante [140]. De ahí que siga siendo válido, con las debidas precauciones, el viejo aforismo de que el papel se hace en la pila (por referencia al refinador conocido como "pila holandesa") [109,140].

El objetivo principal del blanqueo es incrementar la blancura de la pasta mediante la acción de reactivos químicos en una o más etapas. Para ello tradicionalmente se ha utilizado los compuestos clorados de alto poder contaminante.

A mediados de la década de los ochenta, el descubrimiento de dioxinas y furanos en efluentes de fábricas de papel que empleaban cloro e hipoclorito hizo patente, que el mecanismo principal de la formación de tetraclorodibenzodioxinas (2,3,7,8-TCDD) y tetraclorodibenzofuranos (2,3,7,8-TCDF) era la cloración de los compuestos precursores (dibenzodioxinas (DBD) y dibenzofuranos (DBF)) presentes en la pasta sin blanquear a través de la sustitución electrofílica aromática [171].

Las sustancias organocloradas clasificados al nivel internacional como POPs (Persistent Organic Pollutants) son muy estables, liposolubles con efectos bioacumulativos, tienen el efecto cancerígeno y afectan el sistema inmunológico, reproductivo y nervioso humano, además de muchas otras afecciones.

La aparición en los últimos años de nuevas legislaciones reguladoras de los procesos contaminantes de la industria papelera y la cada vez más alta conciencia ambiental de la sociedad, han provocado el cambio de los procesos de pasteo y blanqueo [18-20]. En la actualidad, a causa de la imposición de límites estrictos en la emisión total de compuestos clorados orgánicos (TOCl: Total Organic Chlorides), de haluros orgánicos absorbibles (AOX) y dioxinas (PCDDs/PCDFs) en los efluentes de las plantas de blanqueo, se están imponiendo cada vez más las secuencias de blanqueo que eliminan parcial (ECF: Elemental Chlorine-Free) o totalmente (TCF: Totally Chlorine-Free) el uso de compuestos clorados.

El desarrollo de las nuevas secuencias de blanqueo, enfocadas a la protección del medioambiente, ha permitido la introducción de tecnologías más sostenibles. En la actualidad los científicos están centrando sus estudios en la minimización del impacto medioambiental del sector papelero, ; entre ellos se investigan las condiciones óptimas de las nuevas secuencias de blanqueo. Las investigaciones en este campo todavía no se han completado, principalmente en el caso de pastas distintas a las de maderas clásicas (coníferas y frondosas), como podrían ser, por ejemplo, los vegetales no madereros y los residuos agrícolas, como las podas de olivo o abacá.

Los agentes blanqueantes utilizados en las secuencias totalmente libres de cloro pueden ser muy variados. Sin embargo los más aplicados en este proceso son: el peróxido de hidrógeno, oxígeno, ozono o bien peroxiácidos. El empleo de perborato sódico en el blanqueo de la pasta presenta otra de las opciones hacia el compromiso entre economía, el medioambiente y la calidad del producto final.

Aproximadamente un 90-92% de las materias primas utilizadas en la fabricación de papel está constituido por maderas frondosas y coníferas [21]. Otras materias primas vegetales se engloban en el término genérico de "no madereras". Su principal interés está en el hecho de que proporcionan fibras excelentes para papeles de propiedades especiales o porque constituyen la única fuente aprovechable de materias primas fibrosas en una determinada zona geográfica. Pero además estos vegetales no madereros tienen una gran importancia por la contribución de fibras ante la escasez, cada vez más patente, de recursos forestales madereros [22,23,24]. Entre los vegetales no madereros encontramos los residuos agrícolas, muy abundantes en España y particularmente en Andalucía.

De forma general las ventajas de utilizar materias primas alternativas como las podas de olivo, otros residuos agrícolas, residuos de industrias agroalimentarias y vegetales alternativos a los convencionales (paulownia, paja de arroz, tagasaste, abacá, podas de olivo etc.) [24-28] se puede ordenar de siguiente manera:

- A. Disminuir las deforestaciones y replantaciones al sustituir, al menos parcialmente, las materias primas madereras por otros materiales.
- B. Reducir las importaciones de madera o pastas celulósicas, en aquellos países con déficit de materias primas madereras pero que, sin embargo, cuentan con elevadas producciones de materias primas alternativas (por ejemplo, residuos agrícolas y vegetales alternativos), lo que beneficiaría la economía de éstos.
- C. Reducir la cantidad de los residuos agrícola dándoles valor comercial.
- D. Aumento del interés del consumidor por disponer de papeles obtenidos mediante tecnologías limpias, o procedentes de fibras recicladas o de materias primas alternativas.

La capacidad de producción actual de pastas no cubre las necesidades del consumo, por lo que se han de construir nuevas plantas, que impliquen inversiones pequeñas, bajos costes de producción, pero que den productos de alta calidad y conservaran adecuada el medio ambiente, permitiendo un buen aprovechamiento de las materias primas (operando de forma que se obtengan altos rendimientos) al recurrir a materias primas alternativas [28]; todo ello se consigue con la aplicación de procesos de pasteado que utilizan disolventes orgánicos en la cocción de materias primas no madereras como las podas de olivo o abacá, y procesos de blanqueo de las pastas resultantes que emplean agentes blanqueantes que no contengan cloro.

III. OBJETIVOS Y PLAN DE TRABAJO

Los procesos de blanqueo basados en la utilización de compuestos libres de cloro presentan una serie de inconvenientes frente a los que utilizan compuestos clorados, como son la reversión de color o baja blancura, por lo que requieren aplicación de varias secuencias del blanqueo o bien etapas del blanqueo más enérgicas. Debido a la importancia de mejorar los blanqueos TCF, el objetivo del presente trabajo es desarrollar procesos de blanqueo mediante el uso de oxidantes que permitan aumentar la eficacia y selectividad de este tipo de agentes blanqueantes. Se estudia la viabilidad del empleo del perborato sódico y el ácido peracético en el blanqueo de pastas celulósicas de materias primas no convencionales, cuando se emplean junto con peróxido o mezcla de ellos. De esa manera el principal objetivo sería hallar efectos sinérgicos que potencien las etapas de blanqueo basadas en el peróxido de hidrógeno al objeto de su mejora en el blanqueo TCF, aumentando la blancura de las pastas, conservando las propiedades de las hojas de papel obtenidas de ellas, optimizando el consumo de reactivos. Estos procesos se aplican a pastas obtenidas por procesos convencionales, pasta a la sosa de abacá, así como a pastas obtenidas por procesos organosolv, pasta de podas de olivo a la etanolamina.

Se realizará un estudio de la influencia de las variables de operación de los distintos procesos de blanqueo de pasta de abacá “a la sosa” y de podas de olivo a la etanolamina, sobre las pastas y hojas de papel resultantes. Asimismo se realizará el estudio de refinado de las pastas de podas de olivo blanqueadas con distintas secuencias, sobre las características de las hojas de papel resultantes.

Recientemente, algunos investigadores han realizado diferentes trabajos sobre el pasteo de podas de olivo “a la sosa” [15,29-31], “al sulfito”[15,29,32], kraft [15,29,33-37] organosolv [28,38-43]. Se han realizado varios estudios del blanqueo de pasta kraft de podas de olivo con métodos libres del cloro empleando como agente blanqueante: peróxido del hidrogeno [33,45-49] perborato sódico [33,49], ácido peracético [33,48], o bien unas secuencias TCF de blanqueo con ozono u oxígeno [33,45,47]. Asimismo se han realizado los estudios del blanqueo ECF [33,36,45].

De la misma manera se ha realizado los estudios comparativos del refinado de la pasta de podas de olivo a la etanolamina con pasta de eucalipto como referencia [50,51].

También se ha investigado el pasteo de abacá “a la sosa” [17, 44,] y su blanqueo con las secuencias totalmente libres de cloro con el peróxido de hidrógeno [17,52,53], el perborato sódico [17,52,53] el ácido peracético [17,53,54], o bien las secuencias TCF con oxígeno u ozono [17,53], así como el blanqueo ECF [17,53].

Sin embargo, no hemos encontrado referencias correspondientes al blanqueo de pasta de

podas de olivo a etanolamina o pasta de abacá a la sosa, con la mezcla de ácido peracético y perborato sódico, la mezcla de ácido peracético y peróxido de hidrógeno y la de perborato sódico y peróxido de hidrógeno en una sola etapa. Tampoco hemos hallado información sobre los estudios del proceso de refinado de las pastas de podas de olivo provenientes de dichas secuencias del blanqueo, por lo que el presente trabajo representa una innovación en este ámbito

Para cumplir con este propósito general, se proponen los siguientes objetivos particulares:

1. Caracterizar las pastas de abacá y de podas de olivo determinando la solubilidad en agua y los contenidos de extraíbles con etanol-benceno, cenizas, holocelulosa, α -celulosa y lignina
2. Estudiar la influencia de las variables de operación en el blanqueo TCF de pasta de podas de olivo a la etanolamina en una sola etapa, mediante mezcla del ácido peracético y perborato sódico (concentración de ácido peracético, concentración de perborato sódico, temperatura del proceso, el pH de la lejía blanca y el tiempo de operación), sobre las características de las pastas blanqueadas (rendimiento, grado de refinado, viscosidad, índice kappa) y de las hojas de papel obtenidas (longitud de ruptura, índice de estallido, fuerza de ruptura, blancura), para encontrar las condiciones óptimas de operación.
3. Estudiar la influencia de las variables de operación en el blanqueo TCF de pastas de podas de olivo a la etanolamina en una sola etapa, mediante la mezcla de ácido peracético y peróxido de hidrogeno (concentración de ácido peracético, concentración de peróxido de hidrogeno, temperatura del proceso, el pH de la lejía blanca y el tiempo de operación), sobre las características de las pastas blanqueadas (rendimiento, grado de refinado, viscosidad, índice kappa) y de las hojas de papel obtenidas (longitud de ruptura, índice de estallido, fuerza de ruptura, blancura), con el fin de encontrar las condiciones óptimas de operación.
4. Estudiar la influencia de las variables de operación en el blanqueo TCF de pasta de podas de olivo a la etanolamina en una sola etapa, mediante la mezcla de peróxido de hidrogeno y perborato sódico (concentración de ácido peracético, concentración de perborato sódico, temperatura del proceso, el pH de la lejía blanca y el tiempo de operación), sobre las características de las pastas blanqueadas (rendimiento, grado de refinado, viscosidad, índice kappa) y de las hojas de papel obtenidas (longitud de ruptura, índice de estallido, fuerza de ruptura, blancura), con la finalidad de encontrar las condiciones óptimas de operación.
5. Estudiar la influencia de las variables de operación en el blanqueo TCF de pasta de abacá en una sola etapa, mediante la mezcla de ácido peracético y perborato sódico (concentración de ácido peracético, concentración de perborato sódico, temperatura del

- proceso, el pH de la lejía blanca y el tiempo de operación), sobre las características de las pastas blanqueadas (rendimiento, grado de refinado, viscosidad, índice kappa) y de las hojas de papel obtenidas (longitud de ruptura, índice de estallido, fuerza de ruptura, blancura), con el objetivo de encontrar las condiciones óptimas de operación.
6. Estudiar la influencia de las variables de operación en el blanqueo TCF de pastas de abacá en una sola etapa, mediante la mezcla de ácido peracético y peróxido de hidrogeno (concentración de ácido peracético, concentración de peróxido de hidrogeno, temperatura del proceso, el pH de la lejía blanca y el tiempo de operación), sobre las características de las pastas blanqueadas (rendimiento, grado de refinado, viscosidad, índice kappa) y de las hojas de papel obtenidas (longitud de ruptura, índice de estallido, fuerza de ruptura, blancura), para encontrar las condiciones óptimas de operación.
 7. Estudiar la influencia de las variables de operación en el blanqueo TCF de pasta de abacá en una sola etapa, mediante la mezcla de peróxido de hidrogeno y perborato sódico (concentración de peróxido de hidrógeno, concentración de perborato sódico, temperatura del proceso, el pH de la lejía blanca y el tiempo de operación), sobre las características de las pastas blanqueadas (rendimiento, grado de refinado, viscosidad, índice kappa) y de las hojas de papel obtenidas (longitud de ruptura, índice de estallido, fuerza de ruptura, blancura), con la intención de encontrar las condiciones óptimas de operación.
 8. Caracterizar las pastas de podas de olivo blanqueadas determinando la solubilidad en agua y los contenidos de extraíbles con etanol-benceno, cenizas, holocelulosa, α -celulosa y lignina.
 9. Estudiar la influencia del refinado de las pastas de podas de olivo previamente blanqueadas en una sola etapa (P/Paa, Pa/Pb, P/Pb), como un variable de operación, sobre las características de las hojas de papel obtenidas (longitud de ruptura, índice de estallido, fuerza de ruptura, blancura), con la finalidad de encontrar las condiciones óptimas de operación.
 10. Comparar las características de pastas blanqueadas de podas de olivo y las hojas resultantes con las pastas de abacá blanqueadas y hojas obtenidas mediante correspondientes blanqueos con una mezcla de agentes oxidantes: peróxido de hidrógeno y perborato sódico, peróxido de hidrógeno y ácido peracético, ácido peracético y perborato sódico.
 11. Comparar los resultados del refinado de las pastas de podas de olivo blanqueadas con las mismas, y con las pastas de abacá sin refino.

Las innovaciones de este trabajo están relacionadas con los siguientes puntos:

1. Se pretende estudiar las características de nuevas etapas de blanqueo Paa/PB, P/Paa, P/Pb de podas de olivo a la etanolamina, con la posibilidad de extrapolar los resultados obtenidos a otras pastas celulósicas no madereras y madereras.
2. Se pretende estudiar las características de nuevas etapas de blanqueo Paa/PB, P/Paa, P/Pb de abacá, con la intención de extrapolar los resultados obtenidos a otras pastas celulósicas no madereras y madereras.
3. Se eliminarán grandes cantidades de residuos agrícolas (podas de olivo), que sólo aportan costes a las explotaciones agrarias y deterioros en los sistemas ecológicos (incendios, plagas, etc.), al tiempo que se evitan deforestaciones al utilizar una materia prima distinta de las maderas clásicas.
4. Se utilizará una materia prima alternativa a la convencional (abacá) que podría contribuir a suplir la falta de materias primas madereras.
5. Se disminuirá considerablemente la contaminación en los procesos de fabricación de pastas, con respecto a los tradicionales, al utilizar un reactivo que no contiene azufre.
6. Se contribuirá al estudio del blanqueo con reactivos distintos al cloro, mediante procesos que dan lugar a lejías sin compuestos clorados.
7. Se aumentará la economía de la producción de pastas para papel, por el mejor aprovechamiento de las materias primas, el ahorro de agentes de blanqueo necesarios y la consecución de subproductos.

El interés del trabajo para las empresas relacionadas con la fabricación de pastas y de papel y para las explotaciones agrícolas resulta innegable, y radica principalmente en los siguientes factores:

1. Investigación de las posibilidades de utilización de materias primas alternativas para la fabricación de papel de impresión y escritura (blancos).
2. Contribuir al ahorro de madera (principal materia prima del papel) y compensar su déficit en la Unión Europea
3. Mejora de la calidad de los efluentes de los procesos de cocción de las materias primas.
4. Mejora de la calidad de los posibles efluentes de blanqueo de las pastas, al utilizar procesos de pasteado organosolv.
5. Posibilidad de extrapolar los resultados obtenidos a otras materias primas madereras y alternativas.
6. Obtención de papel competitivo con los tradicionales.
7. Disminución de las importaciones de pastas celulósicas y de papel, que en las últimas décadas han aumentado enormemente.

8. Ahorro de capital para la implantación de fábricas de pastas a escala industrial.
9. Menores gastos derivados de la conservación del medio ambiente.
10. Aumento de la rentabilidad de las explotaciones agrícolas, al considerar los residuos agrícolas como subproductos.

Aparte de los beneficios representados para empresas físicas concretas (fabricantes de pastas y papel y explotaciones agrícolas), los resultados del presente trabajo contribuirán de forma importante en la conservación del medio ambiente mediante la:

1. Disminución de las desforestaciones y replantaciones incontroladas, que pueden producir desequilibrios en los sistemas ecológicos.
2. Disminución de la contaminación de los efluentes de los procesos de cocción de las materias primas.

El plan de trabajo se estructura como sigue:

1. Caracterización química de pastas de abacá y de podas de olivo, determinando la solubilidad en agua y los contenidos de extraíbles con etanol-benceno, cenizas, holocelulosa, α -celulosa y lignina.
2. Obtención de pastas blanqueadas de podas de olivo a la etanolamina con la mezcla de ácido peracético y perborato sódico, la mezcla de ácido peracético y peróxido de hidrógeno y la de perborato sódico y peróxido de hidrógeno, en una sola etapa.
3. Formación de hojas de papel de pastas obtenidas en el punto 2.
4. Estudio de la influencia de las variables de operación en el blanqueo de podas de olivo a la etanolamina con las mezclas de distintos agentes blanqueantes en una sola etapa (Paa/P, P/Pb y Paa/Pb) sobre las características de las pastas blanqueadas y de las hojas de papel obtenidas de ellas.
5. Obtención de pastas de abacá blanqueadas con la mezcla de ácido peracético y perborato sódico, la mezcla de ácido peracético y peróxido de hidrógeno y la de perborato sódico y peróxido de hidrógeno, en una sola etapa.
6. Formación de hojas de papel de las pastas obtenidas en el punto 5.
7. Estudio de la influencia de las variables de operación en el blanqueo de abacá con las mezclas de distintos agentes blanqueantes en una sola etapa (Paa/P, P/Pb y Paa/Pb) sobre las características de las pastas blanqueadas y de las hojas de papel obtenidas de ellas.

8. Obtención del refinado de pastas blanqueadas de podas de olivo a la etanolamina procedentes del punto 2. aplicando el distinto numero de revoluciones como una variable adicional del proceso. Formación de hojas de papel de las pastas refinadas.
9. Estudio de la influencia del refinado de pastas de podas de olivo blanqueadas con las mezclas de distintos agentes blanqueantes en una sola etapa (Paa/P, P/Pb y Paa/Pb), sobre las propiedades de hojas de papel resultantes.
10. Comparación de las distintas pastas blanqueadas de podas de olivo procedentes del punto 2 y de las pastas de abacá procedentes del punto 5.
11. Comparación de los resultados del refinado de las pastas de podas de olivo procedentes del punto 8 con las pastas de abacá sin refino procedentes del punto 5, asimismo con los distintos blanqueos de podas de olivo procedentes del punto 2. y del punto 8.

IV. PASTA CELULÓSICA Y PAPEL

IV.1. SITUACIÓN MUNDIAL DE PRODUCCIÓN DE PASTA Y PAPEL

Desde la invención del papel en China, en su fabricación se han usado una gran variedad de fibras. En cuanto a la madera como principal materia prima, su empleo en la industria papelera data solamente de hace algo más de un siglo.

La cantidad del papel usada per cápita se puede emplear como indicador del desarrollo de una nación. Podemos observar entonces una estrecha relación entre la condición de la industria papelera, el nivel económico de un país y la riqueza de sus habitantes.

La crisis económica mundial ha provocado la caída de la demanda y de la producción de papel y cartón durante los años 2008-2009, sobre todo en los Estados Unidos y Europa [58,59]. Entre los años 2007 y 2008 la producción europea de pasta celulósica disminuyó del 51.020 al 49.015 millones de toneladas (-3,9%), mientras que la norteamericana del 78.147 al 73.328 millones de toneladas (-6,2%) [58,60]. Simultáneamente, la mayor caída de la demanda de los productos papeleros se ha observado en América del Norte (-7.4%), seguida por Europa (-3.7%) [58].

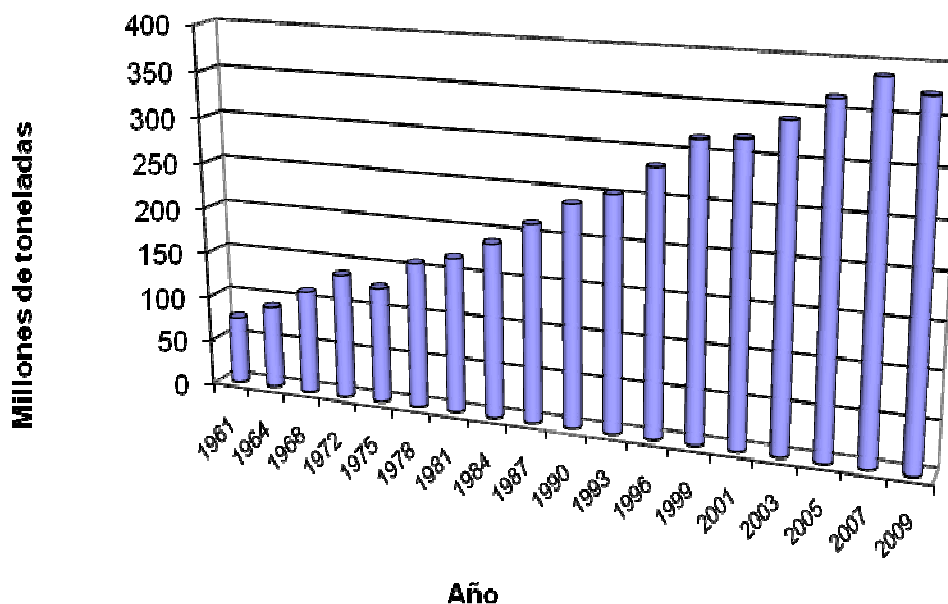


Figura IV.1. Producción mundial de papel y cartón 1961-2009 según FAOSTAT [1]

Entre los países miembros de CEPI (Confederación Europea de Industrias del Papel), que representan 95% de la industria papelera europea [61], la producción de la pasta química descendió el 2,9% en el año 2008 respecto al 2007, además se ha observado una menor

producción de pasta mecánica y semimecánica (-8.7%) desde el año 1996, bajando hasta los 13,5 millones de toneladas [58].

A pesar de la reciente crisis económica, el sector sigue mostrando una tendencia de crecimiento comparado con los años anteriores, como se muestra en la figura IV.1 [1]. Hasta entonces la producción global de papel y cartón crecía en los cuarenta ocho años anteriores, a razón del 4,6% de media anual y según la FAO se multiplicó cinco veces, desde los 74 millones de toneladas del año 1961 hasta los 373 en el año 2009 [1]. Cabe señalar aquí que el consumo mundial del papel en el año 1946 fue nada más que 30 millones de toneladas [6].

Actualmente, entre los países miembros de CEPI, la industria papelera española ocupa el quinto lugar como el productor de la pasta celulósica, y el sexto como el productor del papel [61].

El sector papeler español ha crecido alrededor del 83% en los últimos dieciocho años, pasando de fabricar 3.5 miles de toneladas de papel en el año 1990 a las 6.414,3 toneladas del 2008, como se muestra en la tabla IV.1. [62].

Tabla IV.1 Estadística de producción y consumo del papel y de la celulosa en España [62]

| [miles de toneladas] | 2004 | 2005 | 2006 | 2007 | 2008 |
|-----------------------|---------|---------|---------|---------|---------|
| Papel y carton | | | | | |
| Produccion | 5.526 | 5.696,9 | 6.353,3 | 6.713,3 | 6.414,3 |
| Consumo | 7.194 | 7.388,9 | 7.868 | 7.707,1 | 7.265,6 |
| Importacion | 3.126,5 | 3.779,1 | 4.312 | 3.763,3 | 3.815,9 |
| Exportacion | 1.458,2 | 2.087,1 | 2.797,5 | 2.769,6 | 2.964,6 |
| Celulosa | | | | | |
| Produccion | 1.997,5 | 1.972,9 | 2.037,7 | 2.080,2 | 2.009,1 |
| Consumo | 1.876,5 | 1.925,8 | 1.991,7 | 2.020,4 | 1.964,5 |
| Importacion | 851,9 | 888,9 | 923,9 | 1.051,9 | 1.026,6 |
| Exportacion | 972,9 | 930 | 969,9 | 1.111,6 | 1.071,2 |

Por otra parte, el consumo de papel en España ha pasado de los 116 kilos anuales por habitante a principios de los años noventa, a los actuales 176 kilos, situando al país en el 13º puesto en consumo medio de papel per cápita [63].

En cuanto al sector papeler polaco, solamente durante los últimos 10 años se ha registrado el 62% del crecimiento en la producción de papel, pasando de los 1.934,2 a los 3.275,0 toneladas (tabla IV.2); mientras que el consumo medio per cápita se triplicó durante los últimos dieciséis años, yendo de los 33,2 kg en el año 1993 a los 100,8 kg per habitante en el año 2009 [64].

Como se puede observar en las tablas IV.1. y IV.2., el consumo aparente de papel supera su producción. El sector sufre un déficit de materias primas, y es por ello, por lo que su crecimiento conforme al ritmo de la demanda depende de la importación. En los países CEPI,

donde 72,3% de la pasta proviene de la madera blanda, el 17,4% de la materia prima fue importada en el año 2009 (21% en el año 2008) [61].

Tabla IV.2. Estadística de la producción y consume de celulosa y papel en Polonia [64]

| [miles de toneladas] | 2000 | 2005 | 2006 | 2007 | 2008 | 2009 |
|-----------------------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|
| Papel y carton | | | | | | |
| Produccion | 1 934,4 | 2 731,9 | 2 857,1 | 3 004,8 | 3 055,4 | 3 275,0 |
| Consumo | | | | 3843,5 | 3882,9 | 3851,2 |
| Importacion | | | | 3419,6 | 3448,2 | 3276,4 |
| Exportacion | | | | 2580,9 | 2620,7 | 2700,2 |
| Celulosa | | | | | | |
| Produccion | 750,9 | 802,3 | 824,6 | 813,8 | 819,9 | 826,3 |
| Consumo | | | | 1287,6 | 1424,4 | 1401,1 |
| Importacion | | | | 491,9 | 626,0 | 599,3 |
| Exportacion | | | | 18,1 | 21,5 | 24,5 |

Solamente en Polonia, la importación de la pasta celulósica ha aumentado del 32,5% en el 2006 hasta el actual 41,9% [64]. En España, dentro del periodo del 2004-2008 se observa el incremento de la importación del 20,5% [62].

IV.1.1. Materias primas para la obtención de pasta celulósica

Actualmente, entre el 90 y el 92% de las pastas celulósicas que se producen en el mundo proceden de maderas convencionales o clásicas [65], principalmente coníferas de crecimiento rápido (denominadas también resinosas, “softwood” o blandas, de fibra larga; diferentes especies de pinos y abetos) y frondosas (denominadas también “hardwood” o duras, de fibra corta; abedules, álamos, acacias, eucalipto).

La demanda de diferente materia prima para la fabricación de pasta y papel entre los países miembros de la Confederación Europea de Industrias del Papel, se muestra en la tabla IV.3.

Tabla IV.3. Demanda de la materia prima en la industria papelera en los países CEPI 2005-2009 [10]

| | 2005 | 2006 | 2007 | 2008 | 2009 | [%] | [%] Cambio 2009/2008 |
|-----------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|------|----------------------|
| <i>[miles de toneladas]</i> | | | | | | | |
| Fibra tradicional | 47915 | 48616 | 49139 | 47564 | 41047 | 40,4 | -13,7 |
| Fibra alternativa | 1114 | 1233 | 1513 | 1170 | 1207 | 1,2 | 3,2 |
| Papel recuperado | 47314 | 49207 | 49933 | 48624 | 44941 | 44,2 | -7,6 |
| Material no fibroso | 16811 | 17228 | 17504 | 16889 | 14421 | 14,2 | -14,6 |
| Total | 113153 | 116284 | 118090 | 114247 | 101616 | 100 | -11,1 |

IV.1.1.1. Consideraciones medioambientales

El incremento continuado en la demanda de materias primas madereras conduce a un progresivo aumento de la escasez de madera y puede dar lugar a una gradual deforestación de los bosques en algunas zonas del planeta [66]. Para conseguir un abastecimiento sostenible de materiales celulósicos, no es posible basar los aprovisionamientos exclusivamente en la tala de bosques, pues de no realizarse de forma controlada, puede ocurrir que dichas zonas no se regeneren, con lo que las materias primas escasearían cada vez más.

El problema de escasez de la materia prima para la fabricación de pasta y papel, en mayor medida, se pretende afrontar aumentando el empleo de la fibra recuperada, reduciendo el gramaje del papel lo que permitiría incrementar su superficie por tonelada, desarrollando nuevas tecnologías de producción que permiten un mejor aprovechamiento de la materia prima, además realizando el aprovisionamiento mediante una gestión forestal sostenible y el uso de plantaciones de especies de crecimiento rápido (pino, eucalipto).

Sin embargo, el uso de la fibra secundaria no parece ser suficiente, ya que ésta se va deteriorando con los sucesivos usos. Además el 19% del papel que utilizamos no puede recuperarse para el reciclaje porque lo guardamos, como ocurre con los libros, o porque, debido a su uso, se deteriora o se destruye, como el papel higiénico y sanitario [63].

IV.1.1.2. Materias primas alternativas a la madera

Una de las opciones más destacables en el camino de la industria papelera hacia la sostenibilidad y reducción de la demanda de madera, parece ser el aprovechamiento de las fibras procedentes de cultivos agrícolas, sobre todo en las zonas de la plantación abundante y/o donde las fibras alternativas constituyen la única fuente aprovechable de material fibroso. De hecho, el aprovechamiento de fibras no madereras se ha desarrollado en regiones donde existe carencia de bosques como, por ejemplo, China e India. En los países en vías del desarrollo, alrededor del 60% de la materia prima para la fabricación de pasta y papel proviene de la materia prima alternativa a la convencional [67].

A escala mundial las fibras alternativas, denominadas genéricamente en la bibliografía anglosajona “no madereras” (non-wood), aportan aproximadamente unos 8-10% de las materias primas suministradas para la fabricación de papel [65, 113], principalmente paja de arroz, bagazo, bambú, cáñamo, kenaf, yute, sisal [89,113].

En Europa el uso de fibras alternativas ha sido relativamente limitado y según los datos publicados por la Confederación Europea de Industrias del Papel constituyen una fracción del 1,38% del total de la materia prima fibrosa suministrada para la fabricación de pasta y papel [61].

Aunque este porcentaje sigue siendo muy bajo, ha aumentado el 8% comparándolo con el año 2004, lo que significa que la industria papelera está considerando cada vez más las fuentes alternativas, ya sea por la política del uso eficiente de los recursos naturales, por las presiones ecologistas y sociales, o bien por la declinación de la disponibilidad económica de madera para pasta y por lo tanto por la necesidad y coste de su importación.

Las fibras no madereras constituyen una excelente materia prima para la producción de pasta celulósica y su posterior blanqueo, resultando en el producto de elevada calidad. Es un material de relativamente bajo coste, que ofrece numerosas cualidades en sus fibras, de alta recuperación y gran abundancia, de un corto ciclo de crecimiento, técnicamente y químicamente susceptibles de sustituir y/o complementar el suministro de madera para la industria papelera.

La mayoría de las plantas consideradas como una fuente alternativa del suministro de material fibroso, son anuales y alcanzan su máximo potencial en una determinada estación, pudiendo ser clasificadas en tres grandes grupos [23]:

1. Fibras procedentes de diversas plantas anuales del tallo y de hojas: heno, kenaf, cáñamo, lino, yute, abacá, sisal;
2. Residuos agrícolas: paja de trigo, maíz, podas de olivo, paja de arroz, bagazo de caña, fruta de palmera cocotera, etc.;
3. Hierbas silvestres: pastos, bambú, hierba elefante, etc.

En muchos casos, el rendimiento de papeo de algunas pastas de fibras largas alternativas a las convencionales es mayor, además de tener propiedades superiores a las mejores pastas coníferas del mercado, pues son extremadamente resistentes [23].

Hemos de señalar que la alternativa de materias primas a la madera para la producción de pasta de papel cuenta con algunos inconvenientes. Así y puesto que la mayoría de las plantas no leñosas son anuales están disponibles solamente en ciertas temporadas del año, por lo que será preciso desarrollar una gran capacidad de almacenamiento para asegurar un suministro constante durante todo el año, teniendo en cuenta que la mayoría de las plantas que nos ocupan tienen un alto volumen y una baja densidad en comparación con la madera.

Otras desventajas pueden ser los altos costes requeridos para cultivar y recolectar estas cosechas anuales (gastos de recogida, transporte, manipulación y almacenamiento).

El elevado contenido de los compuestos extraíbles lipofílicos de algunas plantas procedentes de cultivos agrícolas muestra otro obstáculo. Estos compuestos, que es preciso controlar durante el proceso de producción, causan tanto problemas medioambientales como técnicos,

ya que se liberan formando partículas coloidales que pueden unirse y formar gotas que luego se depositan en la pasta o en la maquinaria formando los depósitos de “pitch” [23,69].

En contraposición podemos decir que en España existen diversos residuos agrícolas que se han de eliminar y que, pese a encontrarse de forma muy abundante, no sólo no tienen aplicaciones actuales, sino que suponen enormes costes para las explotaciones agrarias que los generan (p. ej. los derivados de su recogida, transporte y eliminación), provocan el aumento de la polución de la atmósfera por su quema e, incluso, pueden ser la causa de la aparición plagas.

Con la alternativa del empleo de residuos agrícolas para la producción de pasta y papel se obtiene el beneficio ecológico y económico, dándole al material residual valor económico como posible materia prima para un proceso industrial.

El interés por encontrar nuevos usos para fibras procedentes de cosechas ha ido aumentando debido a la tendencia medioambiental a introducir en el proceso industrial la fibra alternativa de alta calidad y bajo precio, o bien, por la búsqueda de materias primas alternativas en zonas de carencia de bosques, además de por la sobreproducción de residuos agrícolas y del área alimenticia. De ese modo, hemos encontrado abundantes propuestas de diferentes autores referidos al aprovechamiento de varios residuos agrícolas y plantas anuales para la producción del material de disposición para la industria papelera. Entre ellos, lo más recientemente y a modo de ejemplo: tagasaste [14, 71], abacá [17,44,54], bagazo [68] frutas de la palmera cocotera [21,72,79] esparto [73], lino [20, 74], paja de trigo [75, 76], sarmiento de vid [77, 78], paja de arroz [16, 79], tallos de girasol [80], tallos de algodón [77] yute [81], hibisco [82], podas de olivo [28,48], *Miscanthus giganteus* [83,84], *Hesperaloe funifera* [56], *Arundo donax* L [85,86] y cáñamo [289].

III.1.1.2.1. Abacá

El abacá o el Cáñamo de Manila (*Musa textilis*) (figura IV.2), es una planta herbácea que pertenece a la familia Musáceas, nativa de Filipinas. Se produjo exclusivamente en esta región hasta la Segunda Guerra Mundial cuando la intervención del ejército japonés comenzó su plantación en América Central, principalmente en Ecuador e Indonesia.

El abacá tiene una apariencia muy similar a la del platanero, pero con hojas más pequeñas y frutos no comestibles. Es una fibra de hoja, compuesta por células largas y delgadas que forman parte de la estructura de soporte de la hoja. Los tallos alcanzan alturas de 3 a 7,5 m. y diámetros de 12 a 30 cm y consisten en un corazón central envuelto por vainas foliares. Las fibras útiles comercialmente se encuentran en las vainas externas del tallo [23].



Figura IV.2. Planta de abacá (izquierda) y morfología de sus fibras elementales (derecha) [23]

Las fibras duras como las de abacá o sisal se obtienen descortezando las hojas. La cosecha requiere una gran intensidad de mano de obra. Cada tallo se tiene que cortar en tiras, que después de raspan (por lo común manualmente) para eliminar la materia orgánica restante y obtener 4 fracciones diferentes (grados 2 a 5) de distinta pureza y calidad, en función de su proximidad al interior (siendo el grado 2 de mayor calidad) o exterior (del grado 5 con menor calidad) [17]. Las largas fibras blancas después se lavan, se secan, y se empaican para transportarlas. Para la industria automotriz, con la fibra de alta calidad se produce hilo, el cual se desvaina y se exporta [97].

La producción mundial de abacá en el año 2009 alcanzó 67 miles de toneladas [98]. El líder mundial de industria de abacá es Filipinas con la productividad de 54,6 miles de toneladas en el año 2009, seguido por Ecuador donde la producción de abacá alcanzó 9,9 miles de toneladas en el año 2009 [98]. La estructura de la producción mundial de abacá se muestra en la figura IV.3. [98,99].

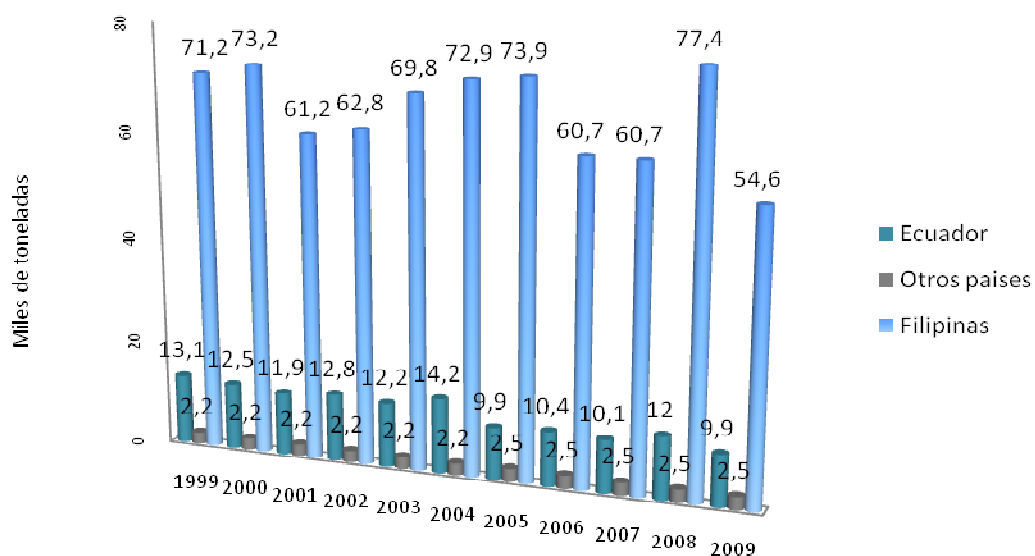


Figura IV.3. Producción mundial de abacá [26,27]

El abacá es valorado por su gran resistencia mecánica, flotabilidad, resistencia al daño por agua salada, y por el largo de su fibra que puede superar 3 metros. Las mejores clasificaciones del abacá son finas, brillantes, de un color habano claro y muy fuertes. Uno de los usos tradicionales de la fibra de abacá fue la fabricación de cordelería, sobre todo para sogas para buques y para hacer sobres resistentes de papel manila. Hoy, aún se emplea para hacer sogas, bramantes, cordeles, líneas de pesca y redes, así como telas basta para sacos. También está creciendo el hueco de mercado especializado en ropa, cortinas, pantallas y tapicería de abacá. El papel de abacá se considera una excelente materia prima para la elaboración del papel de alta seguridad y calidad, como papeles moneda (los billetes de los yen japoneses contienen hasta un 30% de abacá), pañales, bolsas de té, pieles de salchichas, servilletas, filtros de cigarrillos, filtros para maquinaria, textiles para hospitales (mandiles, gorras, guantes), cables de conducción eléctrica y papel de escribir de alta calidad [17,23,97].

De ahí que, ya en la década de los setenta, se estudia la aplicación de los procesos de cocción o pasteado “a la sosa” y al sulfito alcalino, alcanzando rendimiento del 50 al 70% [100]. En los ochenta se estudia la cocción y el blanqueo de la pasta empleando los métodos libres del azufre y cloro, con el uso del peróxido del hidrogeno y álcali, respetivamente [101]. En la década de los noventa, se comparan las características de hojas de papel de mezclas de pastas de abacá residuos de algodón, acacia, paja de arroz y salago [102].

Más recientemente, Mancosky et al [103] examinan la mejora del índice de desgarro de las hojas procedentes de la mezcla de pasta de madera dura de picea y distintas cantidades de la fibra de abacá añadidas. La incorporación del 25% (en masa) de fibra agrícola a la mezcla, resulta en el significativo aumento del índice de desgarro.

También se ha aplicado procedimientos basados en la biotecnología para la eliminación de perénquima de las fibras de abacá, mediante la utilización de pectinasas [104].

Jiménez et al [44] y Ramos, E. [17] estudian la influencia de diferentes variables del pasteado de abacá “a la sosa” tales como: temperatura: 150-170 °C, tiempo 15-45 min., concentración de sosa (5-10%), sobre algunas características de las pastas y de las hojas de papel procedentes de ellas (rendimiento, índice de kappa, viscosidad, longitud de ruptura, alargamiento, índice de estallido).

Asimismo, se ha aplicado el modelo matemático para hallar los valores óptimos del proceso del blanqueo TCF (tiempo, temperatura, concentración del agente blanqueante) de abacá mediante una sola etapa con ácido peracético [17,53,54], perborato sódico [17,52,53] y peróxido de hidrogeno [17,53].

Además se compara las características de las hojas de papel obtenidas con las distintas secuencias TCF previamente citadas con la ECF - DED (dióxido de cloro - extracción alcalina – dióxido de cloro) y la TCF – OZP (oxígeno – ozono – peróxido de hidrogeno) [17, 53].

Obteniendo el mayor grado de blancura, longitud de ruptura y el índice de estallido en el caso del blanqueo con ácido peracético, operando además con valores bajos de temperatura y del tiempo del proceso.

Hemos de señalar, que recientemente se ha comprobado la viabilidad de producción de los derivados de celulosa, como es la carboximetilcelulosa (CMC) denominada la goma de celulosa, a partir de pasta blanqueada de abacá [105].

Otra de las aplicaciones industriales de abacá últimamente estudiadas, es la sustitución de la fibra de vidrio o/y las fibras sintéticas para forjar el polipropileno [106]. De esta manera, la Mercedes Benz ha usado una mezcla de polipropileno termoplástico e hilaza de abacá en partes del cuerpo de automóviles. En producción de fibra de abacá se estima que se utiliza un 60% menos de energía que en la producción de fibra de vidrio [97].

IV.1.1.2.2. Podas de olivo

El olivo es un árbol que pertenece a la familia "Oleaceae" (que comprende 20-29 géneros principales), al género "Olea" (que incluye más de 30 especies y subespecies) y a la familia "Olea europaea", única con el fruto comestible, la aceituna. Está muy adaptado a condiciones ambientales extremas, pero requiere intensidades de luz elevadas y suelos aireados. Sus hojas son verdes por el haz y blanquecinas por el envés. Su flor es menuda. Es un árbol de tronco torcido, copa ancha y ramosa. El olivo se ramifica a escasa altura y sus ramas tienden a dispersarse.

Existen dos hipótesis sobre el origen del olivo, una que postula que proviene de las costas de Siria, Líbano e Israel y otra que lo considera originario de Asia menor.

La llegada a Europa probablemente tuvo lugar de manos de los Fenicios, en tránsito por Chipre, Creta, las Islas del Mar Egeo, pasando a Grecia y más tarde a Italia. Los primeros indicios de la presencia del olivo en las costas mediterráneas españolas coinciden con el dominio romano, aunque fueron posteriormente los árabes los que impulsaron su cultivo en Andalucía, convirtiendo a España en el primer país productor mundial de aceite de oliva.

El olivar destinado a aceituna de mesa debe ser podado cada año, mientras que el destinado a la obtención de aceite de oliva se poda cada dos años para rejuvenecerlo y prepararlo para una próxima cosecha, por lo que no es posible evitar la producción de residuos agrícolas con su cultivo.

Hay que señalar aquí, que en actualidad dichos residuos no tienen aplicación industrial y que tradicionalmente se suelen quemar en los propios campos de cultivo. Esto además de generar una pérdida de biomasa notable, provoca un elevado impacto ambiental y un aumento del riesgo de producción de incendios incontrolados.

Uno de sus posibles aprovechamientos podría ser la manufacturación de papel. Teniendo en cuenta que los residuos de podas de olivo son abundantes y están disponibles a bajo o nulo precio, se podría rentabilizar sus costes de recogida, transporte y almacenamiento.

Las podas de olivo están constituidas por diversas fracciones: madera, varetas y ramas pequeñas y hojas, siendo la de mayor interés la primera de las citadas.

Es difícil cuantificar con precisión la cantidad anual de residuos vegetales procedentes de la poda de olivar, dado que cada agricultor tiene sus propios criterios de poda, que las cosechas son irregulares, que los sistemas empleados en una comarca son diferentes a las otras etc. [33].

Según la estimación de la Sección de Madera (Timber Section) del UNECE/FAO [66] en la Unión Europea, el olivar ocupa el área de 4.300 000 ha, del que según la Agencia Andaluz de la Energía, Consejería de Innovación, Ciencia y Empresa [107] solamente en Andalucía contamos con 1.400.000 ha. de olivar (32,5%).

Las investigaciones acerca de la cantidad de residuos agrícolas provenientes del olivar conducidos en la zona de Palenciana (Cordoba), dieron como resultado el rendimiento medio de 3.000 kg /ha (52% ramón, 26% hoja, 22% de leña), aunque existen zonas en Andalucía que oscilan entre 1.470 y 5.550 kg/ha [108]. Como media, puede considerarse que 1 ha de olivar genera 3 toneladas de poda, por lo que de media se generan más de 2.000.000 de toneladas de poda al año

El olivar ocupa 16% de la región y 32% del total agrícola. Destaca la provincia de Jaen, donde el olivar se ha convertido en un monocultivo sembrado en el 85% de superficie [107]. De acuerdo con Jiménez et al. [65] una fábrica que captara la producción media anual de podas de olivo en Andalucía (1.160.000 t/año) para la fabricación de pasta celulósica, con un rendimiento del 40-50%, produciría el equivalente al 30-53% de la producción actual de pasta en España.

Teniendo en cuenta las características químicas de podas de olivo varios investigadores han examinado el proceso de pasteado de podas de olivo. Se han realizado estudios del proceso a la sosa [15,29-31], el proceso al sulfito [15,29,32], el proceso kraft [15,29,33-35] y los procesos con los distintos disolventes orgánicos: mezclas de etanol-agua [38], etanolamina-sosa-agua [28,39,42], etilenglicol- sosa-agua [40,41,43].

Hemos de señalar los estudios de la influencia del refinado de distintas pastas de podas de olivo (a la sosa, al sulfito, kraft) sobre las propiedades de las hojas de papel resultantes [15,46].

Mutjé et al. [50] con el fin de determinar la influencia del refinado sobre las propiedades de las hojas de papel resultantes, efectuaron estudios comparativos de diferentes grados de refinado de las pastas de podas de olivo a la etanolamina con las pastas kraft del Eucalipto.

Asimismo se han investigado los procesos del blanqueo de la pasta procedente de podas de olivo mediante los procesos ECF y TCF [33, 36, 45,47].

Varios autores [33,36,45,47] investigaron las relaciones entre las variables de operación del blanqueo con peróxido de hidrogeno de pastas kraft obtenidas a partir de podas de olivo y las características de pastas y hojas de papel resultantes.

López et al. [45] y Eugenio Martín M.A. [33] examinan el blanqueo con peróxido de hidrógeno frente a las secuencias de blanqueo con oxígeno, ozono, dióxido de cloro, y extracciones alcalinas [46], así como durante la secuencia AOAZRP [33,47]. También, se compara [33,47-49] el blanqueo de podas de olivo con el peróxido de hidrógeno con la secuencia con perborato sódico y con ácido peracético. Por otro lado, en la secuencia del blanqueo (D_1ED_2), se propone actuar con alta concentración de dióxido de cloro en la etapa D_1 (7,5%) y con una concentración media en la etapa D_2 (1%) logrando así el elevado grado de blancura (88%ISO) con unas mínimas pérdidas del rendimiento y de la viscosidad (2% y 3%, respetivamente) [36].

IV. 2. CARACTERÍSTICAS DE MATERIAS PRIMAS

Durante los últimos años, numerosos investigadores mostraron interés por especificar las características físico – químicas de las fibras alternativas a las convencionales, centrándose en los estudios de la composición química de los principales constituyentes de los diferentes cultivos lignocelulósicos [23,67,68,72, 87,88]

Las plantas no leñosas habitualmente presentan una estructura menos densa y más porosa que las maderas [23,56]; generalmente es más fácil deslignificarlas, ya que requieren un nivel más bajo de energías de activación, lo que permite reducir la demanda energética del proceso de pasteo y blanqueo [56,67,68]. La habitual corta longitud de fibra no maderera y el alto contenido de finos afectan a las propiedades del drenaje de la pasta [88].

Un factor a tener en cuenta a la hora de elegir el método de tratamiento más apropiado, es la heterogénea composición química y física de estas plantas comparándolas con las de madera, lo que requiere la selectiva elección de la especie a tratar en función de las características requeridas por el producto final, además de la aplicación de los métodos de procesamiento capaces de mejorar la calidad de la pasta [68]. Por otro lado, esta variedad en composición química y morfología de las fibra es una ventaja que permite obtener amplia variedad de distintos papeles, incluidos papeles especiales [56].

En general, el diámetro de las fibras no leñosas es pequeño, siendo menos basta la textura de la pasta resultante. Las dimensiones de la fibra dan una idea de su utilidad potencial para la fabricación de pasta y de papel. De hecho, desde el punto de vista técnico, puede producirse

cualquier calidad de papel utilizando una combinación adecuada de fibras vegetales no leñosas [89].

Químicamente, las paredes celulares de las materias primas convencionales y alternativas están principalmente constituidas por celulosa, lignina y hemicelulosa, variando según las diferentes especies y condiciones locales, como la iluminación por el sol y el clima. De forma general se puede decir que en ambas materias existe una parte mayoritaria que corresponde a la celulosa, entre un 40 y 50% (aunque algunas veces, como en el algodón, es incluso superior); conteniéndose además entre un 10 y 30% de lignina y entre un 20 y un 30% de hemicelulosas [90,91].

Las características químicas de los tres componentes principales son muy diferentes, y en consecuencia, su comportamiento frente de los agentes químicos y procesos mecánicos es diverso. Precisamente, aprovechando estas diferencias, se establecen los procesos de separación, que es, al fin y al cabo, el objetivo de la fabricación de la pulpa. Así, la lignina se disuelve por varios tratamientos químicos, quedando la celulosa y las hemicelulosas en forma fibrosa.

Además de las sustancias macromoleculares, existen algunos productos minoritarios con bajo peso molecular y diferente naturaleza que protegen a la madera de los insectos, inhiben el blanqueo de las pastas celulósicas y son responsables de su olor, color y gusto. Pertenecen a diferentes clases de compuestos químicos, pero de forma simplificada se pueden dividir en sustancias solubles (extractivos) e insolubles (cenizas), basándose dicha división en su solubilidad en agua y disolventes orgánicos. La presencia de estos compuestos varía de unas maderas a otras (entre 2 y 8%). Las sustancias solubles se dividen en tres grupos: terpenos, resinas y fenoles. Los insolubles consisten, en su mayor parte, en productos inorgánicos presentes en cenizas, siendo sus componentes más frecuentes los álcalis, carbonatos básicos, y oxalatos [23,90,91].

Si se comparan con la madera, las plantas no madereras tienen generalmente un menor contenido de lignina, hemicelulosa y cenizas, mientras que el contenido en celulosa es comparable. La mayoría de las fibras no madereras (con la excepción del algodón y bagazo) tienen un contenido relativamente alto de sílice lo que reduce la eficacia de la recuperación química del líquido de cocción al formar ya mencionados depósitos pitch [23,69,88,89]. La distribución de las sustancias minerales, especialmente los iones de los metales de transición (Fe, Cu, Mn), que pueden interferir en el proceso de blanqueo, suele ser heterogénea dentro de la misma planta (hojas, ramo, etc), o bien depende de la especie, del lugar del crecimiento, o temporada del año [70].

IV.2.1. Celulosa

La celulosa (o α -celulosa) es el componente estructural predominante en los tejidos fibrosos y leñosos de las plantas, suministra a las células su resistencia mecánica y puede ser considerada como la molécula orgánica más abundante en la Naturaleza. Su contenido resulta relativamente bajo en la corteza de los árboles (entre 20-40%); mientras que su máxima presencia se observa en el caso de algodón (entre 95-98%) [90].

Químicamente, es un polímero lineal de D-glucosas unidas mediante enlaces β -1,4-glicosídicos formando largas cadenas poliméricas (figura IV.4.). Estas cadenas se unen entre sí a lo largo de toda su longitud por enlaces de hidrógeno y fuerzas de Van der Waals, se orientan paralelamente y poseen un extremo reductor (el grupo aldehído) y otro no reductor (el grupo hidroxil alcohol).

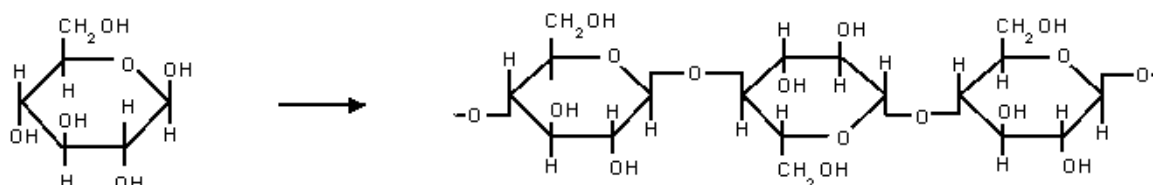


Figura IV.4. Estructura de la cadena de celulosa

Entre las principales propiedades fisicoquímicas de la celulosa se encuentran el índice o grado de polimerización (GP), la cristalinidad y la porosidad. El grado de polimerización, especifica el número de unidades de glucosa que constituyen la molécula lineal y desempeña el papel más importante de todas las variables que toman parte en el proceso de fabricación de un derivado celulósico. Dependiendo del tipo de celulosa estudiada el GP suele variar desde las 500 a las 10.000 unidades [91], aunque el más alto se encuentra en el algodón donde equivale a aproximadamente a 20.000 unidades [90].

Las propiedades físicas y mecánicas del producto papelerero están relacionadas con la longitud media de las cadenas del polímero (fuerza de rotura, alargamiento, índice de estallido, índice de desgarrar etc.). El incremento del grado de polimerización conlleva el paralelo aumento en las propiedades de resistencia mecánica de la materia prima y productos obtenidos de ella [90,93]

La estructura de la celulosa no es uniforme, de manera que posee regiones altamente cristalinas y otras amorfas o menos ordenadas.

Los núcleos cristalinos presentan una elevada resistencia química a las reacciones de hidrólisis, por lo que éstas se desarrollan con diferente velocidad según sea la zona donde se

produzca el ataque. Para caracterizar cuantitativamente la proporción de zonas cristalinas en una celulosa se utiliza el “índice de cristalinidad”. La celulosa es altamente hidrofílica debido a la presencia de grupos polares (grupo hidroxilo). Es por ello por lo que, cuando las cadenas de celulosa se ponen en contacto con el agua, las fibras absorben moléculas de agua (se hidratan) y se hinchan, mejorando simultáneamente su flexibilidad y la capacidad de enlace con otras fibras adyacentes. La absorción de agua es más eficiente en las zonas amorfas de la celulosa que las zonas cristalinas que dificultan la penetración de disolventes y reactivos químicos, por lo que es beneficioso intentar destruir las estructuras cristalinas (usualmente por procedimientos mecánicos) [23, 90, 93, 94].

IV.2.2. Hemicelulosas

Las hemicelulosas, también denominadas como poliosas, a diferencia de la celulosa están compuestas de diferentes azúcares que forman cadenas más cortas. El papel de este componente es proporcionar la unión entre la celulosa y la lignina [91].

Los monosacáridos heterogéneos que forman las poliosas se pueden dividir en diferentes grupos como las pentosas (xilosa, arabinosa), hexosas (glucosa, manosa, galactosa), ácidos hexurónicos (ácidos glucorónico, metilglucorónico y galacturónico) y deoxihexosas (ramnosa y fucosa), como se muestra en la figura IV.5 [95].

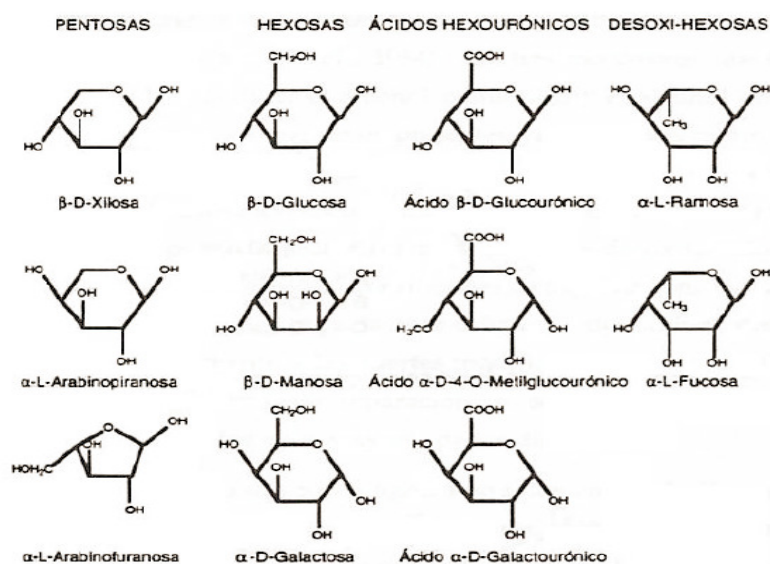


Figura IV.5. Monómeros precursores de las hemicelulosas [95]

El tipo y contenido de hemicelulosas presentes en la madera varía con la especie, la edad, parte del árbol, y en muchas especies su regularidad está relacionada con criterios

taxonómicos. En general, se puede decir que las hemicelulosas de las frondosas son más ricas en pentosas, mientras que las de las coníferas suelen contener más hexosas [90,94,95].

Las hemicelulosas presentan cualidades mecánicas más débiles que la celulosa, y durante del procesado de la pasta sus propiedades se modifican, drásticamente. Además son fácilmente solubles en gran cantidad de disolventes, incluso los alcalinos diluidos [93]. Debido a esto, una gran proporción de las hemicelulosas iniciales son retiradas durante el tratamiento de la pasta.

IV.2.3. Lignina

La palabra lignina proviene del término latino *lignum*, que significa madera; así, a las plantas que contienen gran cantidad de lignina se las denomina leñosas. La lignina es sin duda el componente menos analizado de los vegetales. Está localizada en la lámina mediana y en la pared secundaria. Químicamente es un heteropolímero aromático tridimensional irregular, amorfo, hidrófobo que se forma a partir de las unidades fenilpropánicas que se unen entre sí por enlaces tipo alquil-aril-éter o carbono-carbono [23,91,93]. La lignina actúa como aglomerante de las fibras debido a su carácter hidrófobo siendo una de las moléculas orgánicas más recalcitrantes [23].

Así, las coníferas presentan generalmente un contenido más elevado en lignina que las frondosas [90]. En el caso de las plantas no madereras hay un menor porcentaje de lignina con respecto a las especies madereras, con un 8-9% para fibras de hojas (abacá y sisal), entre un 3- 13% para fibras liberianas (lino, cáñamo, yute y kenaf), entre un 12 y un 21% para pajas (paja de arroz, paja de trigo) y entre un 19 y un 22% para cañas (azúcar, bambúes) [94]

La estructura y composición de la lignina, dependen de las diferentes especies. En la lignina de las coníferas las unidades estructurales son las guayacil propano, mientras que la lignina de las especies frondosas está constituida a partir de unidades guayacil propano y siringil propano. La diferencia entre ambos tipos de unidades reside en la presencia de uno o dos grupos metoxilos en las posiciones meta respecto a la cadena lateral.

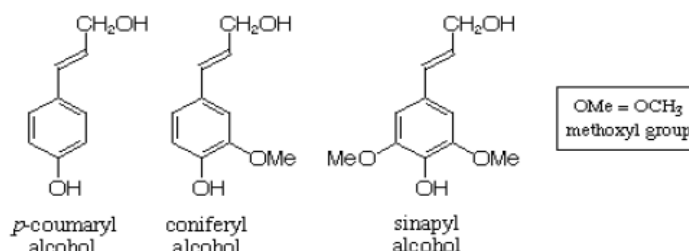


Figura IV.6. Precursores de los diferentes tipos de lignina [96]

La figura IV.6 muestra los tres precursores de la lignina el alcohol p-cumarílico (en la lignina de plantas herbáceas), el alcohol coniferilo (en maderas coníferas y frondosas) y el alcohol sinapílico (en maderas de especies frondosas) [96].

Una de las consecuencias de estas diferencias es que las ligninas de especies frondosas están menos reticuladas y son más fáciles de disolver durante la conversión a pasta que la de las coníferas.

III.3. OPERACIONES IMPLICADAS EN LA FABRICACIÓN DE PAPEL

Las principales operaciones que se realizan durante el proceso de fabricación de papel, en una planta integrada, se representan en el diagrama de bloques de la figura IV.7.

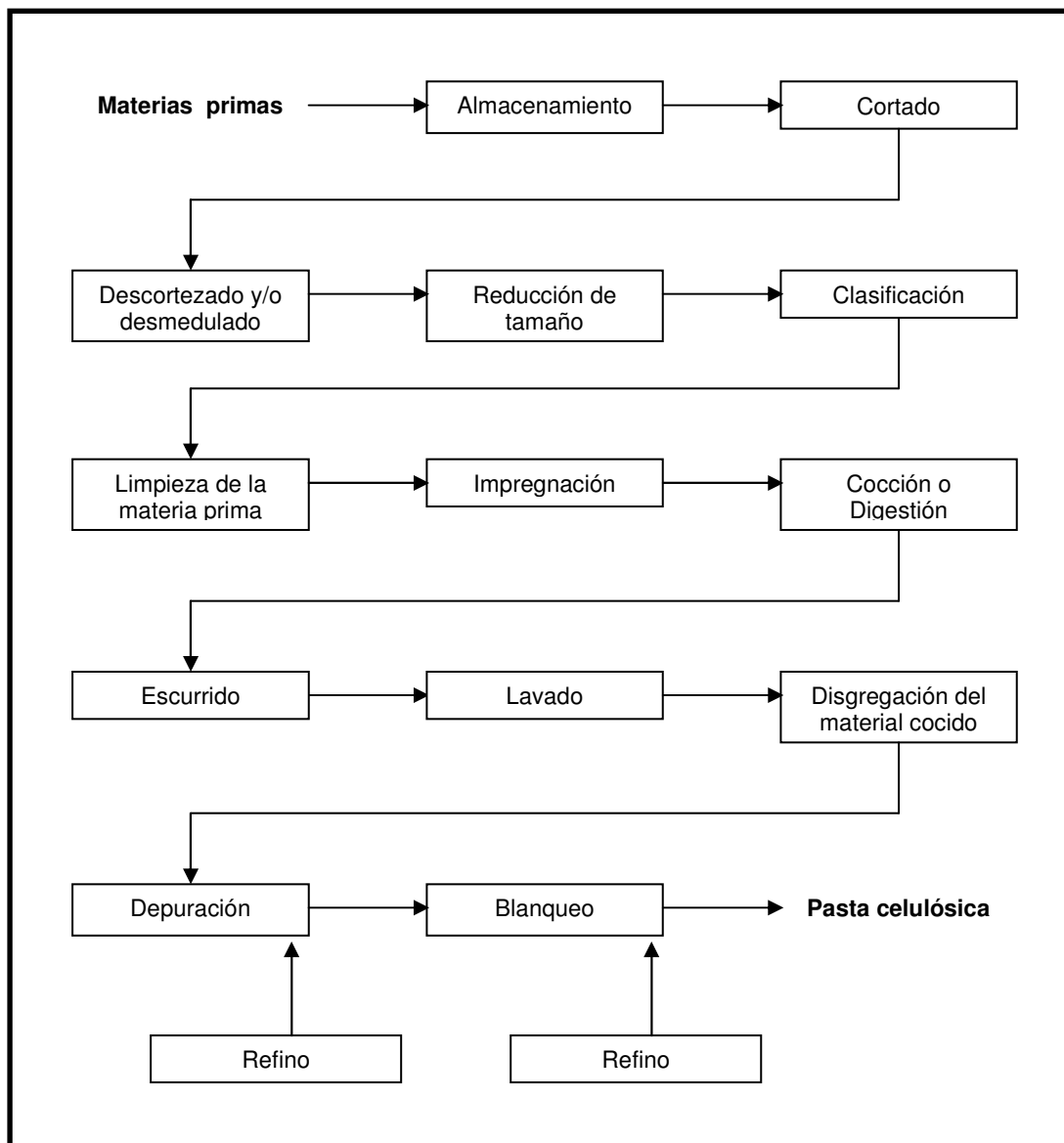


Figura IV.7. Operaciones implicadas en la fabricación de papel [109]

Este diagrama es muy general, puesto que a veces no es necesario el descortezado, otras no se requiere el refinado y no siempre se blanquea. Por otra parte, pueden existir operaciones de depuración o purificación antes y/o después de la cocción.

Independientemente del método de pasteo utilizado, la materia prima necesita unas operaciones previas que tienen como fin que no se introduzcan impurezas en el proceso de deslignificación que puedan perjudicar el proceso. Dependiendo del tipo específico empleado, cada uno de los tratamientos será más o menos crítico.

El almacenamiento de la materia prima es imprescindible, dado que ésta se recolecta en períodos de tiempo breves y su procesado se realiza en un tiempo mucho más dilatado. De todos los factores que pueden influir en el almacenamiento, el más importante es la humedad residual, pues si bien parece aconsejable un valor bajo para la mejor conservación de los productos, ello requiere un gasto energético adicional sustancial, por lo que se ha de llegar a un compromiso entre estas alternativas económicamente contrapuestas. En el caso de los materiales que nos ocupan sólo ha de preocupar el deterioro debido al crecimiento de hongos, bacterias y levaduras, que tienen lugar a ciertos niveles de humedad. Por esto el contenido de humedad de los residuos estudiados ha de estar por debajo de un nivel tal que se consiga minimizar el desarrollo de los microorganismos mencionados.

Se ha comprobado que los residuos agrícolas se han de almacenar en ambientes cuya humedad relativa no supere el 45-55% [110].

El descortezado es necesario en el caso de plantas leñosas, pues, en la cocción, la corteza consume gran cantidad de reactivos y lleva consigo impurezas. Para vegetales con médula es necesario un desmedulado, por las mismas razones indicadas antes [7].

La reducción de tamaño consiste en el troceado de la materia prima. La manera de llevarla a cabo es tan diferente como lo son los materiales a tratar. Pero lo más importante es que las fibras se acorten lo menos posible. Por eso la acción principal de esta reducción de tamaño es la de disgregar los haces de fibras [7]. La obtención de papel implica generalmente dos etapas: fabricación de pasta y formación de hojas. La primera de estas etapas consiste en la transformación de las materias primas en fibras celulósicas aisladas en una suspensión acuosa diluida. En la formación del papel, la pasta, tratada convenientemente para desarrollar algunas propiedades características, se somete a operaciones que tienen por finalidad extenderla en forma de láminas y eliminar la mayor parte de su humedad [3].

El refinado de las pastas es una operación mecánica, típicamente papelera, puesto que es sustancial para conseguir las características físicas deseadas del producto final papeler, de tal manera que a partir de la misma materia prima pueden conseguirse, según el tipo del refinado y del proceso de pasteo aplicado [46,111] papeles de características y propiedades marcadamente diferentes. El refinado acondiciona las fibras para alcanzar las propiedades de

resistencia deseables en el producto final.

Teniendo en cuenta los objetivos del presente trabajo, las características del proceso de refinado, además de su aplicación en la fabricación de pasta y papel a partir de las materias primas alternativas a las convencionales, se estudiará en el apartado III.3.2..

IV.3.1. Procesos de pasteo

Las maderas y otros materiales fibrosos son convertidos en pasta para la producción de papel mediante diversos métodos de separación de la fibra, las cuales se puede dividir en tres principales grupos: (tabla IV.4): mecánicos, semiquímicos y químicos.

Tabla IV.4. Clasificación de las pastas celulósicas según los métodos empleados para la manufactura [112]

| | | | |
|---------------------|--------------------------------|--------------------------------------|---------------------|
| MECÁNICAS | TOTALMENTE MECÁNICAS | | De molinos |
| | | | De refinador (RMP) |
| | | | Termomecánica (TMP) |
| | Quimicomecánica | | |
| | Quimicotermomecánica | | |
| SEMIQUÍMICAS | Al sulfito neutro (NSSC) | | |
| | Al sulfito ácido | | |
| | Al bisulfito | | |
| | Al sulfito alcalino | | |
| | Al sulfato | | |
| | A la sosa en frío | | |
| | Sin azufre | | |
| | | | |
| QUÍMICAS | Ácidas | Al sulfito | |
| | Alcalinas | A la sosa | |
| | | Al sulfato o kraft | |
| | Otros procesos (sin azufre) | Oxidantes | |
| | | Hidrotropicos | |
| | | Extracción con disolventes orgánicos | |

Dependiendo de la maquinaria y de la acción empleada, los materiales pueden ser molidos, cocidos, desfibrados, delignificados o refinados. Una clasificación, muy corriente, de las pastas es según el rendimiento conseguido: mecánicas, con un rendimiento superior al 80%, químicas con un rendimiento inferior al 60% y semiquímicas con rendimientos intermedios (60-80%). De todas formas se ha de notar que estos límites son flexibles pues se encuentran pastas semiquímicas con rendimientos desde el 50% hasta el 90%. Los procesos quimicomecánicos y quimicotermodomecánicos proporcionan rendimientos entre 65 y 90%, los semiquímicos entre el 65 y 90%, los químicos de alto rendimiento entre el 55 y 70%, los químicos entre el 40 y 60% y los de pasta para disolver sobre el 35% [109].

El pasteo mecánico es el más antiguo y consiste en liberar las fibras de celulosa sometiendo a la materia prima a esfuerzos mecánicos, sin tener que disolver la lignina. Los procesos de producción mecánica de pastas más importantes son los de obtención en molinos de piedra, con refinador mecánico (RMP), termomecánicos (TMP), quimicomecánicos y quimicotermodomecánicos.

Estos procesos se caracterizan por el elevado rendimiento de la pasta, motivo por el que se les ha denominado como procesos “de alto rendimiento”. Presentan valores entre el 85 y el 95% para el pasteo de maderas, siendo las coníferas las que dan lugar a valores más elevados. La utilización de materias primas alternativas reduce sensiblemente el rendimiento de las pastas, debido a que la cantidad de materiales solubles en agua en las mismas es muy elevada. Así, se encuentran rendimientos que oscilan entre el 65 y el 75% [112].

En los procesos de producción de pasta de papel por medios semiquímicos, los rendimientos son intermedios (60-80%), empleándose una combinación de tratamientos mecánicos y la adición de ciertos reactivos químicos que aceleran y optimizan la separación. El tratamiento químico difiere del pretratamiento químico practicado en la fabricación de pastas quimicomecánicas y quimicotermodomecánicas en que se pretende, además de ablandar la lignina, eliminar parte de ella. El tratamiento físico es más enérgico que en caso de las pastas mecánicas. No obstante, ambos procesos son más moderados que los requeridos para las pastas químicas.

Existen diferentes procesos semiquímicos (o quimicomecánicos) que utilizan diversos reactivos; cronológicamente el más antiguo es el llamado “a la sosa fría”, seguido por sulfito ácido, bisulfito, sulfito alcalino, sulfato, procesos sin azufre y por último al sulfito neutro (NSSC). En general, mientras que toda la pasta no se pase por un refinador, el proceso puede considerarse como químico [3,7,8]

El tercer gran grupo de métodos de obtención de pasta de papel lo forman los procedimientos químicos, predominantes a nivel mundial, entre los que destaca el proceso “al sulfato” o *kraft*. Aproximadamente 80% de la producción mundial de pasta virgen proviene del pasteo químico.

El objetivo general de estos procesos es degradar y disolver la lignina, dejando la mayor parte de los carbohidratos intactos en las fibras. En la práctica, los métodos de obtención de pastas químicas son capaces de eliminar gran parte de la lignina, pero también degradan una cierta cantidad de hemicelulosa y celulosa, por lo que el rendimiento en pasta es bajo en relación con el pasteo mecánico, oscilando normalmente entre el 40-60% de la materia prima original. Para obtener rendimientos más elevados se necesita un equipo especial para la "fibrilización". Por otra parte, las fibras se blanquean mejor, son más resistentes y de mayor calidad [17, 114].

Una de las principales ventajas del proceso kraft es la posible aplicación a cualquier tipo de madera, aunque normalmente se aplica a la madera de coníferas para pastas sin blanquear y a la de frondosas para pastas blanqueadas.

En los procesos Kraft, una parte del licor residual de cocción (lejía negra), puede recircularse para su utilización como lejía blanca en la primera etapa del proceso, En algunos casos, de un 40 a un 60% de lejía de cocción puede estar constituida por lejía negra sin que ello afecte al rendimiento de la cocción ni a las características de las pastas obtenidas. Así, se vuelven a utilizar parte de los reactivos sin que medie una evaporación costosa, además se favorece la penetración de las astillas y se utiliza la energía calorífica de la lejía negra [114].

Como inconveniente más notable de los procesos que contienen los compuestos de azufre he de mencionar la dificultad del control de olores sulfurosos.

La designificación química se lleva a cabo con la ayuda de reactivos ácidos o básicos dependiendo del pH del agente empleado, en digestores (o reactores) continuos o discontinuos a altas presiones y temperaturas.

Las principales técnicas de fabricación de pasta químicas se enumeran a continuación [12,114,115]:

1. **Al sulfato (Kraft):** El más empleado e importante en la industria papelera, deriva del proceso "a la sosa" y utiliza una mezcla de hidróxido y de sulfuro de sodio, bajo condiciones alcalinas, disolviendo la lignina de las fibras de madera y de la mayoría de las fibras no derivadas de aquélla. En el proceso se obtiene pastas celulósicas de alta resistencia física;
2. **Al sulfito:** Se obtiene por la cocción del material lignocelulósico con una disolución de bisulfito y anhídrido sulfuroso;
3. **A la sosa:** Utiliza una disolución de hidróxido sódico como lejía de cocción de las materias primas, dando lugar a pastas químicas o semiquímicas dependiendo de que las condiciones de operación sean más o menos enérgicas. Se aplica tanto a materias primas madereras, como para multitud de fibras alternativas. Produce fibras cortas y fácilmente blanqueables pero abundantes en pentosas.

4. **Sosa-AQ:** Variante del proceso “a la sosa”, con mayor rendimiento. Emplea hidróxido de sodio con carbonato de sodio y antraquinona como catalizador; utilizado para las fibras de madera dura y no derivadas de ella, olor reducido;
5. **Métodos Organosolv:** Utilizan diferentes disolventes orgánicos como agentes de cocción. Aplicaciones a derivados o no de la madera; algunos procesos se han comprobado a escala industrial.

Las pastas químicas y semiquímicas producen papeles de mayor resistencia que las mecánicas.

La pasta proveniente del proceso Kraft es generalmente oscura mientras la de los procesos al sulfito es de amarilla a marrón claro. Estos colores se deben a residuos de lignina que se adhieren a las fibras y que pueden ser decolorados o eliminados en procesos posteriores.

A continuación se ampliará la información sobre los procesos de pasteo “a la sosa” y organosolv, a la etanolamina, puesto que son estos métodos los que han sido empleados para obtener las pastas celulósicas de abacá y podas de olivo respectivamente estudiadas en presente trabajo.

IV.3.1.1 Proceso de pasteo “a la sosa”

El proceso de pasteo “a la sosa” consiste en someter las materias primas, troceadas y acondicionadas, a una digestión con una concentración dada de hidróxido sódico, a una temperatura y tiempo de cocción determinados, según la calidad de las pastas que se deseen obtener y las características de las materias primas utilizadas. Según las condiciones de operación de cocción de las materias primas el proceso se puede considerar como el pasteo químico o semiquímico. Si las condiciones de operación son lo suficientemente enérgicas puede considerarse a este proceso como químico, eliminándose en él gran parte de la lignina de las materias primas y degradándose también parte de la hemicelulosa y celulosa, por lo que el rendimiento en estas pastas es bajo, sobre un 40-60% respecto a la materia prima de partida. Si las condiciones de operación son más suaves se obtiene una pasta semiquímica, con un aprovechamiento mayor de la materia prima [16, 115].

En este proceso, además de la pasta, caracterizada por la presencia predominante de fibras cortas, fácilmente blanqueables y con abundantes pentosanos, aparecen unas lejías negras o residuales, que contienen productos de degradación de la lignina y de hidrólisis de la celulosa, constituidos por sales sódicas de ácidos orgánicos complejos, lignofenolatos y el exceso de sosa. Estas lejías han de someterse a un proceso de depuración-recuperación para ser reutilizadas en el proceso de cocción, tanto por motivos económicos como medioambientales, ya que provocarían una gran contaminación en las corrientes de aguas naturales donde se

vertiesen.

De manera simplificada, en la figura IV.8., se presenta el diagrama de flujo del proceso de pasteo “a la sosa”.

El proceso “a la sosa” es el más antiguo y simple de todos los procesos de pasteo, y puede utilizarse tanto para maderas de coníferas como de frondosas así como para multitud de materias primas alternativas a las convencionales como los residuos agrícolas [7,16,115].

La principal desventaja del proceso es su alta alcalinidad que puede afectar la calidad de pasta obtenida, al inducir la descomposición de celulosa y la reducción de la reactividad de la lignina residual que en el medio de alta alcalinidad experimenta reacciones de condensación [75]. Además, la elevada alcalinidad de la lejía de cocción acelera la disolución de la sílice contenida en la gran medida de las plantas anuales.

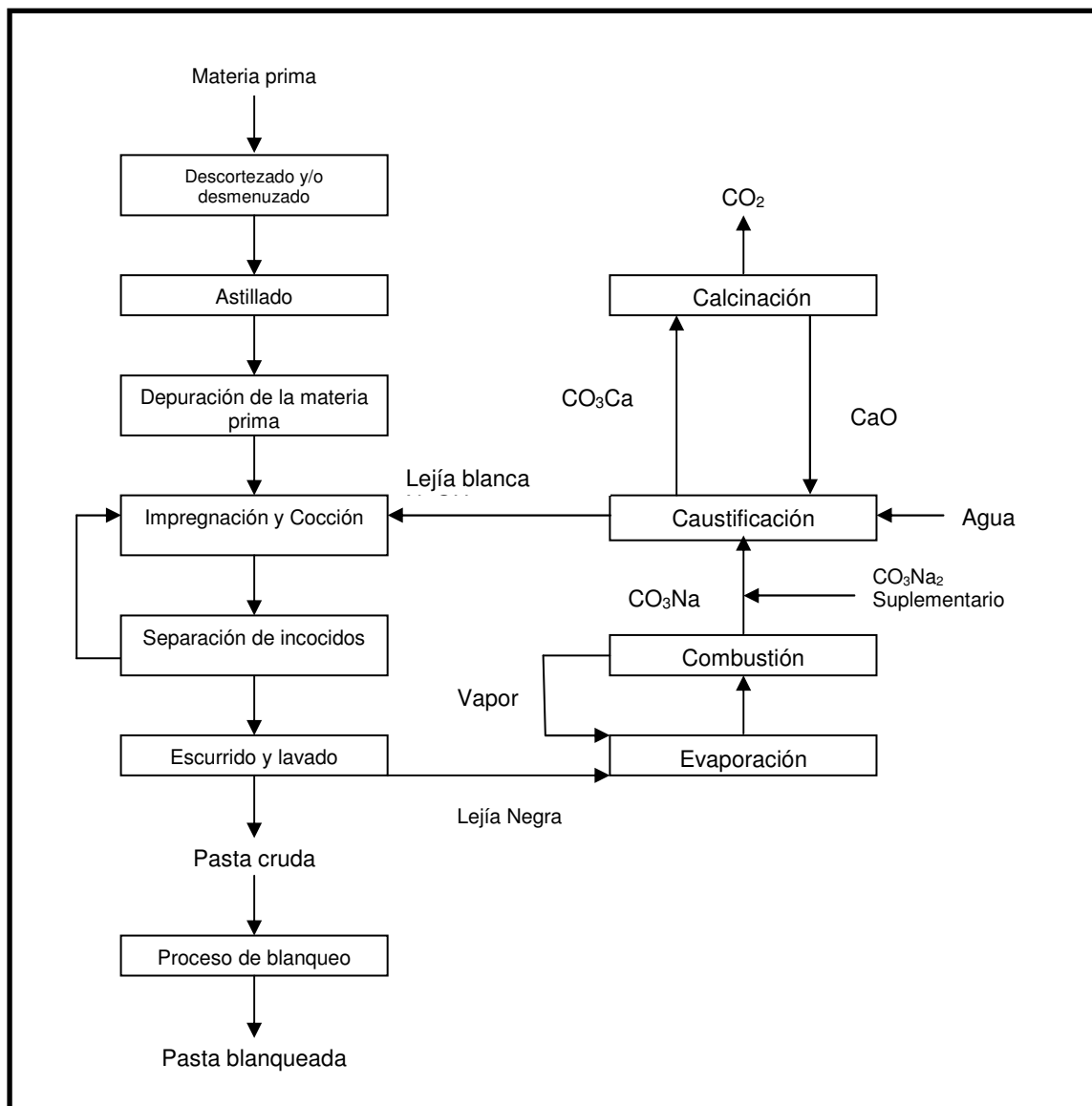


Figura IV.8. Diagrama general del proceso de pasteo “a la sosa” [153]

Se ha comprobado que la adición de pequeñas cantidades de ciertos compuestos orgánicos que actúan como catalizadores (hidrazina, hidroxilamina, antraquinona, etc.), aumentan la velocidad y selectividad del proceso de deslignificación “a la sosa”, tanto para materias primas convencionales (frondosas y coníferas), como para otras alternativas a las anteriores [115, .111].

La antraquinona acelera el proceso de deslignificación, estabiliza los carbohidratos [115], y suele resultar en las pastas de buena calidad [111].

Cabe señalar aquí, que los procesos de pasteo “a la sosa” y a la sosa-antraquinona suelen ser los más aplicados en la fabricación de pasta y papel a partir de materias primas alternativas a las convencionales[75], entre ellas recientemente y a modo de ejemplo: abacá [17,44], paja de arroz [16,24], podas de olivo [15,37], fruta de la palmera coconera [72, 116], sarmiento de vid [117], paja de trigo [118, 119], lino [20,74], tallos de girasol [120], bagazo [121], pasto *Miscanthus giganteus* [122].

En el pasteo de abacá “a la sosa” [17,44] se encuentra las variables económicamente óptimas del proceso (temperatura, tiempo, concentración de sosa) para conseguir la pasta con buenos valores del rendimiento (77,6%), índice kappa (19,27), viscosidad (1.411 ml/g), y grado de refinado (24,6° SR), que no difieren excesivamente de sus valores óptimos (del 0 al 18%), tales como: temperatura 170°C, tiempo 30 minutos, y 10% de concentración de sosa.

IV.3.1.2. Procesos de pasteo con disolventes orgánicos

El pasteo químico denominado genéricamente *organosolv* se basa en la utilización de disolventes orgánicos que funcionan como agentes de cocción y constituye una importante alternativa, respetuosa con el medioambiente, con respeto a las desventajas de los procesos químicos clásicos “al sulfito” y *kraft* debido a [12,28,77,78,123-125]:

1. Mayor selectividad de deslignificación y por lo tanto, mayores rendimientos en el proceso de pasteo y obtención de las pastas con las propiedades similares a las del proceso kraft;
2. Posibilidad de usar cualquier materia prima fibrosa (maderas suaves, duras, plantas anuales y residuos agrícolas);
3. Evitar los compuestos de azufre que se convierten parcialmente en malolientes y tóxicos;
4. Obtención de pastas más blancas, con bajo contenido de lignina, que pueden ser blanqueadas sin el uso de compuestos clorados;
5. Obtención de pastas que responden favorablemente al refinado;

6. Simplificación del proceso de recuperación de reactivos a causa de la volatilidad de los disolventes, ya sea para fines energéticos o para la obtención de subproductos con valor comercial (azúcares hidrolizados y lignina).
7. Reducción del consumo de reactivos, agua y energía;
8. Permiten construir plantas de producción más pequeñas que sean igualmente rentables
9. Menor impacto ambiental comparando con los métodos convencionales

En el pasteo organosolv se han utilizado como medios de cocción numerosos disolventes orgánicos puros o en disolución acuosa y con la adición o no de catalizadores (ácidos, bases y sales), actuando en un rango de temperatura del 100 al 250°C [126], mientras que los perácidos orgánicos pueden actuar en la menor temperatura [127].

Los reactivos químicos empleados se puede dividir entre los de bajo punto de ebullición (metanol, etanol, acetona, acetato de etilo, etc.), fácilmente recuperables por destilación, pero que operan a alta presión, y por otro lado los de punto de ebullición elevado (trietilenglicol, etilenglicol, etanolamina, glicerol, etc.), que pueden operar a baja presión lo que permite el ahorro de los costes de una instalación específica [7], pero son más difíciles de recuperar [78,125,126,128].

Otra de las clasificaciones de los solventes incluye su naturaleza química. De ahí que, en los procesos de pasteo organosolv de las distintas materias primas alternativas a la convencional se han utilizado alcoholes [129,12], ácidos orgánicos de bajo peso molecular [57,12] y mezclas de varios solventes [77,130,12]. Sin embargo, el proceso de cocción con la mezcla de ácidos y alcoholes, o de la deslignificación en el medio ácido, en cierta medida perjudica la celulosa, resultando un producto final de menor calidad. Esa desventaja puede superarse el uso de la etanolamina en el medio alcalino [28,50].

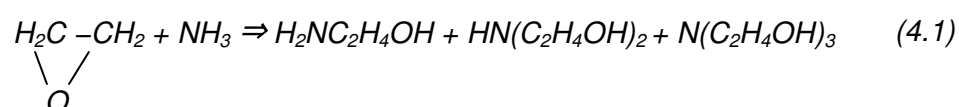
Unos de los reactivos más utilizados gracias a su bajo coste han sido los alcoholes [125,131], siendo el etanol uno de los más prometedores, pues combina su alta velocidad de deslignificación en condiciones de operación favorables y su fácil recuperación. Los alcoholes primarios son más selectivos para la deslignificación que los secundarios y terciarios. Por otra parte, el metanol produce menos pérdidas de hemicelulosa que el butanol [13].

De ahí que los procesos organosolv más extendidos sean los que utilizan alcoholes mezclados en ocasiones con otros agentes de cocción. En la actualidad los procesos más destacados debido a su presencia comercial, o bien como plantas piloto son: el proceso Alcell, que utiliza la mezcla del etanol y agua y los procesos el Organocell (metanol-sosa-antraquinona) y el ASAM (sosa-sulfito-antraquinona-metanol); estos procesos también se han aplicado al pasteo de la materia prima alternativa a la convencional [129,131].

IV.3.1.2.1. Proceso de pasteo a la etanolamina

Las etanolaminas son productos industriales que sirven, sobre todo, para la obtención de detergentes por reacción de ácidos grasos a 140-160°C con el grupo amino o el hidróxilo para dar amidas etanólicas o ésteres aminados o por reacción por ambos lados también ésteres amídicos de ácidos grasos en proporciones variables. Además, las etanolaminas se pueden emplear directamente como bases débiles para la purificación industrial de gases por separación de gases ácidos, como el H₂S y el CO₂ [132]. Debido a su suave reacción básica, las etanolaminas son muy empleadas en la fabricación de cosméticos, como constituyentes de jabones y cremas.

Químicamente son los productos de reacción exotérmica del óxido de etileno con amoníaco en disolución acuosa al 20-30%, a 60-150°C y 30-150 bars, con una gran selectividad, formando una mezcla de las tres etanolaminas teóricamente posibles, mono- di-, y trietanolamina (MEA, DEA, TEA, respectivamente) de acuerdo con la reacción III.1. El contenido en monoetanolamina aumenta cuanto mayor es el exceso de amoníaco [132].



En uno de los primeros estudios sobre la aplicación de la etanolamina en el pasteo de maderas de pino y de eucalipto, Walls [133] manifestó que la MEA es más efectiva que la DEA y la TEA, alcanzando rendimientos un 11-16% mayores que los conseguidos con pasteo *kraft*, y unas pastas de resistencia muy similar a las obtenidas con dicho método. La comparación entre las tres etanolaminas MEA, DEA y TEA muestra que el poder para desdoblar los enlaces β – éter de la lignina fenólica disminuye en ese orden. Esta sucesión corresponde a sus valores de pKa y alcalinidades, lo que supone que la capacidad deslignificante de MEA se corresponde en primer lugar con su reactividad nucleofílica; además, está influenciada por el peso molecular de las aminas, ya que a mayor peso se inhiben la reacción con la lignina, como ocurre con DEA y TEA.

De acuerdo con el trabajo de Claus et al. [134] el uso de etanolamina permite obtener un alto nivel de deslignificación sin degradación de la celulosa, al tiempo que hace factible recuperar la lejía negra mediante un simple proceso de destilación obteniendo la lignina disuelta. Esos resultados concuerdan con los de González et al. [79] al comparar los distintos procesos de pasteo organosolv (etilenglicol, dietilenglicol, etanolamina) y “a la sosa” de pasta proveniente de paja de arroz y fruta de palmera cocotera. Las pastas a la etanolamina presentaban mayores valores de contenido de holocelulosa y α-celulosa, y del grado de refino °SR.

Han sido pocos, hasta hoy, los trabajos publicados sobre el tema del pasteo con la

etanolamina. Sin embargo, hemos hallado estudios acerca de las distintas condiciones del pasteo con etanolamina aplicados a diferentes residuos agrícolas, entre ellos recientemente: podas de olivo [28], fruta de palmera cocotera [79,72], paja de arroz [79,135] y *Hesperaloe funifera* [56], cáñamo [289] y sarmiento de vid [136].

Jiménez et al. [28,38,39] han estudiado la influencia de las distintas variables de operación (temperatura (165-195°C), tiempo (30-90 min.), concentración de etanolamina (5-15%), concentración de sosa (2,5-7,5% y relación “líquido-sólido” (4-6)) sobre las características de las pastas de podas de olivo resultantes (rendimiento, viscosidad, holocelulosa, α -celulosa y lignina) [39, 154] y sobre las propiedades de correspondientes hojas de papel (alargamiento, longitud de rotura, índice de estallido) [28].

Así, que para obtener una pasta de podas de olivo con máximos valores de contenidos de holocelulosa, α -celulosa y de viscosidad (84,0%, 68,2% y 697,5 mL/g, respectivamente) y mínimos de lignina (11,4%) hay que operar con altos valores de concentraciones de etanolamina y sosa y de temperatura (salvo cuando se quiere obtener el máximo valor de contenido de holocelulosa que será 187°C).

Por otra parte, también se observó que un tiempo largo de cocción maximiza el valor de la viscosidad y minimiza el del contenido de lignina. Los valores medios, altos y bajos de relación “líquido/sólido” consiguen obtener valores óptimos de α -celulosa, viscosidad y lignina, respectivamente

Se señala que la pasta obtenida con altas concentraciones de etanolamina y sosa, a elevada temperatura, con bajo tiempo de reacción y de relación “líquido/sólido”, presenta contenidos de holocelulosa, α -celulosa, lignina y una viscosidad que difieren en un 0,8; 3,2; 8,8; y 14,7%, respectivamente de sus valores óptimos; condiciones de reacción que representarían un significativo ahorro de capital en relación a las instalaciones necesarias para su producción, dado el menor tiempo de proceso y la baja relación “líquido/sólido” que se hace necesario para el mismo. Por otro lado, los valores económicamente óptimos de operación para obtener hojas de papel con aceptables propiedades físicas implica el pasteo con valores medios de la concentración de sosa y bajos para otros variables de pasteo. De ese modo, y comparándolo con los valores óptimos, se obtienen pastas con un rendimiento un 22% menor, con el 42,5% más de índice de kappa y con un alargamiento, índice de estallido y longitud de rotura menor (6,2%; 29,1%; 29,6%, respectivamente).

Finalmente, se observó que las variaciones de temperatura del proceso y concentración de sosa, son las que más influían el rendimiento del proceso, mientras que el alargamiento y la longitud de rotura estaban principalmente afectados por el tiempo de cocción y el índice de estallido por la relación “líquido-sólido”.

IV.3.2. Refinado de pastas celulósicas

En los refinadores, la pasta ha de circular entre dos superficies con cuchillas o irregularidades: una fija (estator) y otra móvil (rotor), con un movimiento perpendicular al eje de las cuchillas, de manera que las fibras sufren aplastamientos y fricciones entre sí y contra las superficies del refinador, provocando el conjunto de estas acciones el refinado de la pasta.

Para los requisitos del laboratorio se suele utilizar el molino refinador PFI o Jokro mientras que a escala industrial se emplean los refinadores de discos y cónicos de manera continua o discontinua. La diferencia fundamental entre ambos refinadores se encuentra en el número y la longitud de las barras que poseen, siendo la longitud corta y el número de barras más alto en los de discos, y la longitud grande y el número de barras bajo en los cónicos [137].

El refinado es un proceso de preparación de pastas en el que las fibras se someten a un tratamiento mecánico, en húmedo, en el que se modifican la morfología de las fibras y su estructura fisicoquímica, desarrollando la posibilidad de formación de enlaces entre las fibras mediante puentes de hidrógeno [109,137-139].

Esta definición, aunque parezca demasiado general, contiene los dos términos básicos que caracterizan la operación: la necesidad de suministrar energía a las fibras y que éstas estén en un medio acuoso. Si con una pasta blanqueada sin refinar se fabricara papel, éste sería blanco, opaco, voluminoso y poco resistente, como es el caso del papel de filtro; si, por el contrario, se fabricara papel con la misma pasta pero adecuadamente refinada, el papel obtenido sería agrisado, translúcido, denso y muy resistente, como el papel vegetal. De ahí que siga siendo válido, con las debidas precauciones, el viejo aforismo de que el papel se hace en la pila (por referencia al refinador conocido como "pila holandesa") [109,140].

Por lo consiguiente el objetivo principal del refinado es mejorar las propiedades físicas del papel resultante, al incrementar la superficie y el volumen específicos de fibras, proporcionando enlaces más fuertes entre ellas [140] (aumentando el número de los puntos de contacto en la formación del papel [141]).

El refinado, según varios autores, también posiblemente mejora la penetración de fibra por componentes químicos, afectando su distribución sobre la superficie y dentro de matriz lamelar [142], ya que de acuerdo con el análisis NMR [143], el refinado incrementa la concentración de carbohidratos y disminuye la de lignina en la superficie de la fibra. Asimismo se observa la redistribución de hemicelulosa desde la parte interior de la fibra hacia la exterior [139]. De esa manera el refinado de las pastas de alto contenido en hemicelulosas, da lugar a una mayor flexibilidad de las fibras, causada por su mayor hinchamiento y fibrilación interna [121,287].

Durante el refinado se rompen y eliminan parcialmente la pared primaria y secundaria externa de la fibra, produciéndose una fibrilación externa, lo que permite la penetración de agua en su interior y provoca el hinchamiento y la fibrilación interna, haciendo así posible que las fibrillas de las capas más interiores salgan hacia exterior. Debido a estos efectos, la fibra toma un aspecto deshilachado, aumentando su superficie y volumen específico y haciéndose más flexible y blanda, si bien también puede producirse un acortamiento de las fibras y la producción de finos, constituidos por el desprendimiento de pequeñas partículas de las capas externas y de fibrillas [109,139,142,144].

El efecto del refinado sobre las pastas depende de diversas variables relacionadas con la concepción, diseño y construcción del equipo empleado. Se han de tener en cuenta los siguientes parámetros: dirección del flujo, velocidad relativa existente entre las guarniciones, naturaleza de las guarniciones y dimensiones de las cuchillas [145].

Otros factores que afectan el refinado y no están ligados al diseño del aparato, son principalmente: tipo de materia prima, propiedades morfológicas de las fibras, procesos de pasteo y blanqueo empleados (naturaleza química de la pasta), condiciones de operación, energía aplicada, temperatura, pH del medio, consistencia de la pasta, aditivos presentes, calidad de agua de proceso y concentración de electrolitos [7,144,146,147,148,287].

La comparación del refinado de la pasta kraft y NSSC de eucalipto y de pino, demuestra que para lograr el mismo valor del refinado (CSF) la pasta kraft de pino requería el proceso más energético, seguida por pastas NCSS y kraft de eucalipto. La superficie específica, el volumen específico y la carga de superficie de la pasta kraft de pino superaban los de pastas de eucalipto. [148].

Igualmente, el secado es uno de los factores externos que han de tenerse en cuenta, puesto que según García et al. [149] las pastas nunca sometidas al secado muestran mejor capacidad del refinado, lo que se atribuye al fenómeno de "cornificación" (el cierre de los microporos de la pared fibrosa durante el secado a alta temperatura, responsable de la contención de habilidad de hidratación de las fibras y su subsiguiente pérdida de flexibilidad, plasticidad y del potencial de enlace).

Para lograr el objetivo y obtener las propiedades fisicomecánicas deseadas del papel resultante, se ha de mantener un control sobre las variables que influyen al proceso.

Es precisamente por ello, por lo que, la optimización del refinado consiste en alcanzar la máxima resistencia mecánica posible de la hoja sin excesiva debilitación de las fibras, puesto que los cambios producidos durante el refinado se podría dividir en daños que afectan la fibra de manera directa (acortamiento), por una parte, y aumento de la fuerza de unión (hidratación de las fibras, fibrilaciones interna y externa), por otra [140, 144].

La multitud de efectos que ejerce el refinado sobre la fibra determina la necesidad de su valoración aplicando un conjunto de medidas, de las que las más aplicadas son: la resistencia al escurrido (desgote), agua retenida y longitud de fibra. Por otro lado, la operación de refinado se evalúa con las propiedades físicas de la pasta y del papel obtenidos [145].

Sin embargo, la medida de la eficacia del refinado habitualmente empleada se realiza con el equipo Schopper –Riegler ($^{\circ}$ SR) y el Canadia Standard Freeness (CSF).

La medida se basa en hacer desgotar una suspensión fibrosa a través de una torta que se va formando sobre una malla metálica y medir el volumen que rebosa de un cono provisto de un agujero calibrado. El agujero calibrado, que actúa a modo de viscosímetro empírico, es el elemento más delicado, junto con la malla del equipo.

La determinación de la capacidad de desgote de una pasta refinada es una medida fácil y cómoda, pero insuficiente para su caracterización. La proliferación del uso del grado Schopper–Riegler ($^{\circ}$ SR) o de otra medida de desgote como única media del refinado conlleva a la posibilidad de confusiones y de error considerables [144].

La fibrilación interna se puede medir indirectamente a partir de medidas de retención de agua, ya que esta fibrilación se manifiesta por un aumento de la capacidad de hidratación.

El método más usual para la determinación de la retención de agua es el de centrifugación y pesada. Consiste en obtener una isoterma de drenado mediante centrifugado y eliminar el agua residual mediante secado. Se expresa como la proporción de agua residual respecto al peso total de muestra seca, usando las siglas WRV o IRA (Índice de Retención de Agua).

La medida de la longitud de las fibras de la suspensión o pasta refinada implica el uso de un adecuado microscopio.

IV.3.2.1. Alteraciones de la superficie y de la morfología de la fibra

Se han desarrollado diversas teorías para explicar los efectos del refinado sobre la estructura de la pared celular y la morfología de la superficie de las fibras, entre ellos se puede agrupar los efectos primarios y secundarios.

Entre los efectos primarios de acuerdo con la teoría introducida por Page [139] se encuentran la fibrilación externa e interna aparte de la variación en la longitud de fibra (acortamiento) y formación de finos.

La fibrilación externa causada por la eliminación parcial de las paredes externas de la fibra, conduce a la creación y/o liberación de fibrillas y permite a la vez, la penetración del agua en el interior de la fibra provocando una fibrilación interna que consiste en la ruptura de la pared celular de la fibra en lamelas separadas, al romper enlaces intermoleculares, celulosa-celulosa

(intrafibras) y hemicelulosa-celulosa, y sustituirlos por enlaces celulosa-agua-celulosa (fibra-agua) [140,147,138].

La fibrillación externa influye los mecanismos de cohesión entre las superficies fibrosas, y permite obtener papeles más cerrados o menos porosos.

La hidratación de las fibras y la fibrillación externa e interna aumentan la superficie y volumen específicos favoreciendo el desarrollo de las propiedades fisicomecánicas de las hojas del papel resultante.

La superficie específica determina el área en una unidad de peso de pasta mojada, mientras que el volumen específico se determina como el volumen de estado gelatinoso o hinchado en una unidad de peso de pasta [142].

De manera general, podría considerarse que existen tres tipos de efectos secundarios del refinado: efectos sobre la fibra (volumen y superficie específicos, flexibilidad y longitud); efectos sobre el conjunto fibra-agua (resistencias al flujo y desgote, resistencia de la hoja húmeda y tensiones durante el secado); y efectos sobre el papel (densidad, área enlazada, elasticidad y resistencias a la tracción, desgarro, dobles pliegues, etc.) [145]. El aumento de la flexibilidad incrementa la superficie de enlaces entre fibras y aumenta el valor del índice de tracción y estallido [121].

Después del refinado la morfología de la superficie de las fibras cambia drásticamente [144]. Estos cambios se puede observar por SEM (Scanning Electron Microscopy). La liberación/redistribución de distintos compuestos desde los poros de la pared celular que forma la fibra contribuye a la destrucción del lumen, cambiando su morfología debido al aumento la flexibilidad, a la formación de nódulos superficiales y a la entrada de moléculas de agua en los poros. Cuando se mejora la flexibilidad se produce un aumento de la superficie de contacto, que juega un papel importante en la unión fibra-fibra

Una suspensión fibrosa suele tener la carga negativa provocada por la presencia de los grupos ionizables (principalmente ácidos carboxílicos, ácidos hexenurónicos) [150]. Existen estudios que relacionan los efectos del refinado con el Zeta potencial ζ (proporciona información sobre la distribución de carga superficial en una suspensión fibrosa) y el incremento de carga de las fibras [140,142,143], atribuyendo la modificación de las propiedades electrocinéticas de las pastas refinadas al incremento en la concentración de carbohidratos y decrecimiento del contenido de lignina sobre el área superficial de las fibras. La modificación en las propiedades electrocinéticas cambia la morfología de las fibras y influirá en la formación de enlaces fibra-fibra y en la resistencia del producto final [142,148,151].

De acuerdo con estudios recientemente realizados, el refinado abre la superficie de la fibra y aumenta su demanda catiónica [140,142,148,150]. Bhardwaj et al. [140,142] encuentran una

relación cuasi lineal entre el aumento de la carga de la superficie de la fibra y el aumento del grado de refinado, sin embargo no se produce el cambio de carga de superficie total.

La carga de fibras es una función de varios factores, entre ellos: composición química de pasta, estado de ionización de los grupos ácidos presentes, naturaleza y cantidad de otras sustancias adsorbidas en la superficie de la fibra. El agrupamiento de los grupos ionizables depende del origen de la pasta y el procedimiento químico (pasteo, blanqueo), además de la intensidad del tratamiento mecánico.

El desarrollo de las propiedades electrocinéticas de la fibra durante el refinado se puede detectar con el espectrómetro FTIR (Fourier Transform Infrared Spectroscopy).

IV.3.2.2. Descubrimientos recientes

La primordial desventaja del refinado es su alta demanda energética que oscila entre 15 y 18% del suministro total del proceso. Cabe señalar aquí que las necesidades energéticas de la producción del papel son elevadas y suponen el 18-25% de los costes globales de la fabricación de pasta y papel [152,153].

De ahí que varios investigadores apunten a la biotecnología como una posible medida que permita reducir el coste del refinado.

Las investigaciones realizadas adjudican al tratamiento de pasta con celulasas un incremento de la resistencia del papel. El pretratamiento con celulasa aumenta la aptitud de la pasta al refinado [141,149,154-156]. La prueba de la aplicación de la mezcla de celulasas y hemicelulasas en la escala industrial ha generado una rebaja del consumo energético de 25 kWh por una tonelada de pasta [152].

De acuerdo con Bhardwaj et al. [153], el "biorefinado" de la mezcla de la pasta cruda kraft de madera blanda y fibra reciclada con xylanasa y celulasa permitió la rebaja del consumo de energía durante el refinado sin afectar la calidad del producto final. Esta rebaja ha de entenderse como la reducción del tiempo del proceso obteniendo el mismo grado de refino e hidratación de fibras, comparándolo con el proceso convencional.

Resultados similares acreditan Wong et al. [157] en la aplicación de xylanasa purificada, Pere et al. [155] de celulasa purificada, y posteriormente Gil et al. [154] en la aplicación de celulasas y carbohidrolasas comerciales en el tratamiento de la pasta blanqueada kraft de eucalipto.

Gil et al. [154] han observado un incremento del 80% del grado de refino de las pastas tratadas con celulasa en el caso del refinado de las 1500 revoluciones PFI, comparando con la pasta tratada con la misma intensidad mecánica, sin tratamiento enzimático. Los autores atribuyen el resultado a la intensiva fibrilación externa y el aumento del número de finos.

En el mismo sentido, recientemente Cadena et al. [141] han señalado que la celulasa Cel9B actúa como agente catalizador al acelerar la modificación de la pasta durante el refinado, de esta forma las curvas de refinado de la pasta tratada con la enzima Cel9B requieren menos energía mecánica que las refinadas convencionalmente, en este sentido el dosificado uso del Cel9B puede generar ahorros en la energía del refinado.

Las micrografías presentadas en la figura IV.9. [141], permiten visualizar/comparar los cambios morfológicos en las fibras de pasta refinada TCF de eucalipto a 1500 rev. con y sin una hidrólisis enzimática con la celulasa modular [Cel9B]. Podemos observar la superioridad del biorefinado (eliminación parcial de las paredes secundarias), generando una superficie más compacta y cerrada, y consecuentemente mayor capacidad de enlace fibra-fibra.

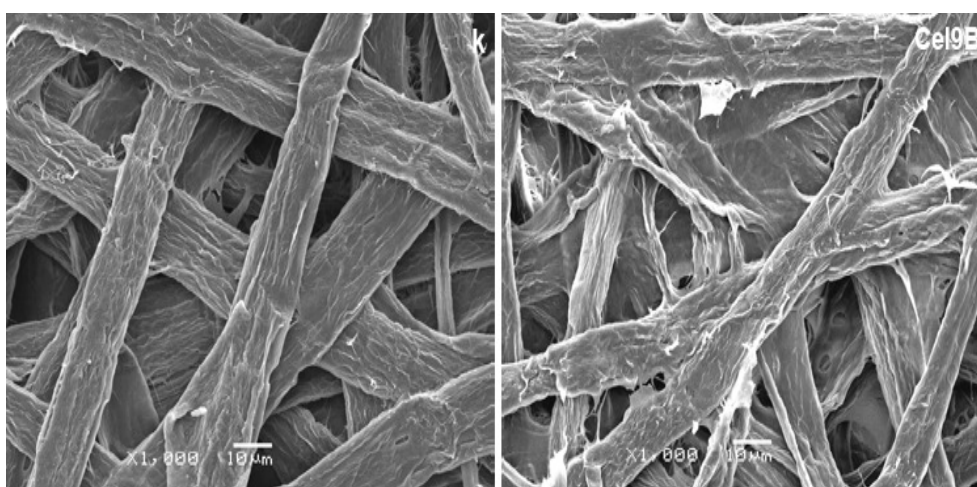


Figura. IV.9. Micrografías de microscopía SEM de pasta TCF refinada a 1500 rev. con el uso de la celulasa (derecha) y pasta de control (izquierda). Evaluación enzimática sobre la morfología de las fibras [141]

Los mismos autores manifiestan [158,283] la positiva influencia del sistema lacasa-mediador (LMS) sobre el refinado de la pasta TCF de eucalipto; El LMS provoca una reducción de la carga superficial de las fibras y del potencia ζ , disminuye el contenido de grupos de ácidos hexenurónicos (HexAs) en la pasta, lo que permite, sin el refinado adicional, obtener el aumento de la drenabilidad para un valor específico de resistencia, manteniendo la energía requerida en el refinado. Los autores dejan patente, que las HexAs intervienen en la capacidad de cohesión fibra-fibra influyendo las propiedades de densidad, permeabilidad, y estallido. El efecto del tratamiento enzimático sobre la resistencia de las hojas de papel fabricadas se relaciona con la disminución de los grupos ionizables (ácidos carboxílicos, ácidos hexenurónicos) y las propiedades electrocinéticas de la pasta TCF.

IV.3.2.3. Refinado de las materias primas alternativas a la madera

En este apartado se analiza la influencia del refinado sobre las características de las hojas de papel y las pastas provenientes de distintos procesos de pasteo de diversos residuos agrícolas, tales como: tallos de girasol [159], sarmientos de vid [159], tallos de algodón [159], tallos de sorgo [160], paja de trigo [159,151,130,161,162], podas de olivo [34,37,50,51,159], bagazo [151], bambú [151], tagasaste [71] y la fruta de palmera cocotera [111,163].

Jiménez y López [137] y Jimenez et al. [138] caracterizaron las hojas de papel de distintos residuos agrícolas (podas de olivo, paja de trigo, tallos de girasol, sarmiento de vid y tallos de algodón, tallos de sorgo) obtenidas a partir de pastas “a la sosa”. El refinado de las pastas se realizó mediante un molino refinador Sprout–Waldron operando con una consistencia de la pasta del 0,5% y con distintas separaciones de los discos.

La comparación de las características de las hojas de papel procedentes de pastas sin refinar, reveló que la mejor calidad del papel correspondía a la pasta de paja de trigo y tallos de sorgo frente a los peores resultados de la de sarmientos de vid.

Tabla IV.5. Resultados experimentales de las medidas máximas de las propiedades de las hojas de papel de pastas refinadas obtenidas de diferentes residuos agrícolas [145,159,160]

| Propiedad de la hoja de papel | Tipo de pasta | | | | | |
|---|---------------------|----------------------|-------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| | Tallos de sorgo | Paja de trigo | Podas de olivo | Tallos de girasol | Sarmientos de vid | Tallos de algodón |
| Longitud de rotura, m | 12.000** | 12.387* (65 °SR) | 5.832** | 9.004** | 2.886** | 9.322** |
| Alargamiento, % | 2,25** | 3,05* (45-50 °SR) | 2,55** | 1,95** | 1,70* (45-50 °SR) | 3,00* (45-50 °SR) |
| Índice de estallido, kN/g | 5,25* (70 °SR) | 5,51* (65 °SR) | 2,22* (55 °SR) | 3,22** | 0,99** | 4,15** |
| Índice de desgarro, mNm ² /g | 8,40*** | 4,47* (45 °SR) | 3,08* (55 °SR) | 6,39* (50-55 °SR) | 2,49** | 7,02*** |
| CMT, N | 128* (70-75 °SR) | 137* (45 °SR) | 353** | 363* (75 °SR) | 196* (40 °SR) | 333* (35° SR) |
| CCT, N | 245* (60-65 °SR) | 686** | 451* (60 °SR) | 529* (75 °SR) | 314* (50 °SR) | 510* (55 °SR) |
| RCT, N | 105* (50-55 SR) | 265* (55 °SR) | 225* (45 °SR) | 245** | 176* (50 °SR) | 245* (35 °SR) |
| Porosidad, s | 575** | 662* (55 °SR) | 24** | 452** | 23** | 309** |

* Valores medidos para un grado de refinado intermedio (Entre paréntesis los valores del Shopper-Riegler correspondientes)

** Valores medidos para el máximo grado de refinado

*** Valores medidos para el mínimo grado de refinado

En la tabla IV.5., se presentan los valores experimentales máximos de las distintas propiedades medidas para las hojas de papel, indicando los valores del grado de Shopper-Riegler (°SR) para los casos en que se producen máximos de dichas propiedades, en el intervalo de medidas de grado de refinado utilizado.

Los autores observaron, que el incremento del grado de refinado coincidía con el aumento de la longitud de rotura, el índice de estallido y el alargamiento de las hojas de papel procedentes de pastas de todos los residuos agrícolas considerados. Los valores máximos de la longitud de rotura alcanzaron las hojas obtenidas a partir de la pasta de paja de trigo, para un grado de refinado 65 °SR.

El incremento del índice de estallido más destacable pertenecía a las hojas fabricadas a partir de los tallos de sorgo para un grado de refinado de 70 °SR, mientras que el alargamiento máximo caracterizaba las hojas de papel procedentes de las pastas de paja de trigo y de los tallos de algodón para un grado de refinado de 45-50 °SR.

En el caso del índice de desgarro de las hojas de papel, éste aumenta al incrementar el grado de refinado de la pasta de sarmientos de vid y para los casos de las pastas de podas de olivo, paja de trigo y tallos de girasol se alcanzan valores máximos para grados de refinado de 55 °SR, 45 °SR y 50 °SR, respectivamente. Por el contrario, para las pastas de los tallos de algodón y tallos de sorgo se produce una disminución del índice de desgarro de las hojas de papel al incrementar el grado de refinado.

El CMT (*Concora Medium Test; Ensayo de Compresión de Onda*), el CCT (*Concora Crush Test; Ensayo de Compresión de Corrugado Vertical*) y El RCT (*Rings Crush Test; Ensayo de Compresión de Anillo*) y la porosidad aumentan al incrementar el grado de refinado para las hojas de papel de las pastas de los residuos agrícolas considerados.

Igualmente se comprueba que la absorción de agua en las hojas de papel disminuye al incrementarse el grado de refinado de todas las pastas analizadas.

A la vista de los resultados expuestos anteriormente, los autores concluyen que la pasta de poda de olivo debe de severamente refinada para obtener papel de buena calidad, aunque los valores máximos de RCT y del índice de desgarro se alcanzan para grados de refinado de 45 y 55 °SR, respectivamente. Para la pasta de paja de trigo, el refinado óptimo se alcanza para valores de 55 °SR, aún cuando su índice de desgarro máximo se obtiene para un grado de refinado de 45 °SR. Por otro lado, para obtener unas hojas de papel de buena calidad a partir de pasta de tallos de girasol, ésta debe ser refinada hasta 75 °SR o más, si bien el índice de desgarro máximo de las hojas se alcanza para un grado de refinado de 50 °SR. De manera general, se puede señalar que las hojas de papel de la pasta de sorgo “a la sosa” tienen una calidad superior al resto de las obtenidas de los residuos agrícolas considerados.

Varios autores estudian el proceso del refinado de pastas de diferentes residuos agrícolas provenientes de distintos procesos de pasteo, encontrando diferencias en las propiedades de la resistencia de las hojas del papel resultantes, en función del proceso de pasteo aplicado.

Jiménez et al. [130,161,162] estudiaron la influencia de las variables de operación (temperatura, concentración del agente de pasteo) durante distintos procesos del pasteo de paja de trigo (con acetona, etanol, mezcla etanol-acetona), además del número de revoluciones a que se someten las pastas en un refinador PFI, sobre las propiedades físicas de las hojas de papel resultante (longitud de rotura, alargamiento, índices de estallido y desgarro).

Aplicando un diseño factorial de experimentos de composición central y realizando un análisis de regresión múltiple, se deduce que en hojas de papel de paja obtenidas mediante el pasteo con acetona, las variables que más influyen sobre las propiedades físicas de hojas son la temperatura y el número de vueltas en el molino PFI, mientras que la concentración de acetona y el tiempo de cocción influyen relativamente poco [161].

En cuanto al pasteo de paja de trigo con etanol [162], se deduce que la temperatura es la variable que más afecta a las propiedades físicas de las hojas de papel, mientras que el número de vueltas en el molino PFI sólo afectaba en mayor medida al índice Shopper–Riegler.

Los estudios del pasteo de paja de trigo con una mezcla de etanol y acetona [130] revelan ecuaciones que desprenden que sólo la temperatura es una variable que afecta notablemente a las propiedades físicas de las hojas de papel, mientras que las restantes variables de operación, incluido el refinado, tienen poca influencia.

Comparando las propiedades físicas de las hojas de papel provenientes de pasteo de paja de trigo con acetona [161], con etanol [162] y con una mezcla etanol-acetona [130], se concluye que a las pastas obtenidas con etanol corresponden mayores valores del grado de refino ($^{\circ}\text{SR}$), longitud de rotura y alargamiento (61,68 $^{\circ}\text{SR}$; 6.276 m; 2,39%, respetivamente). Las hojas procedentes del pasteo con etanol–acetona son las que tienen un índice de estallido mayor (3,72 kN/g). El mayor índice de desgarro (4,72 mNm²/g) corresponde al pasteo con acetona.

De ahí que, Alfaro et al. [71] hagan patente una mejor respuesta al proceso de refinado de la pasta de tagasaste obtenida con etanol frente a la pasta de tagasaste “a la sosa”. El primer proceso aumentó significativamente los valores de índice de desgarro, de estallido y de tracción (2,2 17,7; 9,9 veces, respetivamente) de las hojas de papel después del refinado, frente a los valores iniciales (0,33-0,59 Nm²/kg; 0,11-0,15 MPam²/kg; 4,8-5,26 kNm/kg, respetivamente).

López et al. [34] y Díaz et al. [37] observaron que las variables que más afectan a las propiedades de las hojas de papel obtenidas de pastas refinadas de podas de olivo obtenidas mediante el pasteo kraft son la temperatura de pasteo, la concentración del álcali activo y el número de vueltas en el molino PFI. Así, López et al. [34] obtuvieron los valores máximos de

las propiedades físicas de las hojas de papel para unas condiciones de refinado de las 3.500 vueltas en el molino PFI.

Díaz et al. [45] estudian la influencia de las condiciones de operación en el pasteo kraft de podas de olivo (temperatura (135–175°C), tiempo (60–120 minutos), concentración del álcali activo (15–25%), consistencia (0,5%) y separaciones de los discos del refinador Sprout-Waldron (0.1, 0.08, 0.06 y 0.04 mm) sobre las propiedades de las hojas de papel, encontrando ecuaciones de regresión múltiple, de las que se deduce que todas las características de las hojas de papel se incrementan cuando las pastas son refinadas.

Los valores finales del índice de tracción están comprendidos entre 33 y 39 kNm/kg, aumentando de dos a seis veces respecto a las pastas sin refinar. Para el índice de estallido los valores finales alcanzados están comprendidos entre 1,5 y 2,0 kN/g, multiplicándose con respecto a los iniciales entre tres y ocho veces. Para el índice de desgarro se llega a valores finales superiores a 2,5 Nm²/g, que han aumentado tres veces aproximadamente respecto a los iniciales.

López et al. [15] realizaron un estudio comparativo de las características físicas de las hojas de papel obtenidas a partir de pastas “a la sosa”, “al sulfito” y kraft. La pasta de podas de olivo “a la sosa” tienen más necesidad de refinado que las pastas kraft y “al sulfito”, estimándose en un 40–50 % más el número de vueltas necesarias para que el grado de refinado sea del orden de 70–80 °SR. Al comparar los valores de longitud de ruptura y del índice de estallido de las hojas de papel, para las pastas “a la sosa”, kraft y al sulfito, se observa que para las pastas “a la sosa” y “al sulfito” sin refinar se encuentran valores muy similares, e inferiores a los correspondientes a la pasta kraft; para el caso de las pastas refinadas, son las de “al sulfito” y kraft las que tienen valores similares, y superiores a los correspondientes a la pasta “a la sosa”

Jimenez et al. [111] han estudiado la influencia de las variables del proceso de pasteo sosa-AQ de la fruta de palmera cocotera (temperatura, tiempo, concentración de sosa, numero de revoluciones PFI) sobre las características de las hojas de papel resultantes, encontrando que las condiciones óptimas del proceso serían: temperatura 170°C, tiempo 70 minutos, concentración de sosa 15% y numero de revoluciones PFI 2400. Estas condiciones dan como resultado hojas de papel con propiedades que difieren menos del 12% de sus valores óptimos: el grado de refino (47,54°SR); índice de tracción (59,63 Nm/g), alargamiento (4,48%), índice de estallido (4,17 kN/g) y índice de desgarro 7,2 (mNm²/g) Los autores comparan los resultados óptimos de las propiedades físicas de las hojas de papel obtenidas, con los de podas de olivo [37,15] y paja de trigo [130,161,162].

Mutjé et al. [50] realizaron un estudio comparativo de las características de las hojas de papel de pastas de podas de olivo y de eucalipto obtenidas a partir de pasteo organosolv, observándose que el grado de refinado de las pastas de olivo es mayor que el de las pastas de

eucalipto para el mismo número de vueltas PFI. Este comportamiento sugiere que para alcanzar el mismo grado de refinado ($^{\circ}\text{SR}$), para ambas pastas se requiere menos energía para las pastas obtenidas a partir de las podas de olivo, los valores medios de la longitud de la fibra de la pasta procedente de las podas de olivo son menores que las del eucalipto. La disminución de la longitud de las fibras cuando el refinado es aplicado es inferior para las pastas de olivo (4 %) que para las de eucalipto (8 %).

Asimismo, se observa una relación lineal entre el aumento del grado de refinado, la superficie específica y el volumen específico de la pasta. El refinado aumenta la superficie específica de la pasta de podas olivo en un 80 %, mientras que en la de eucalipto el incremento es del 300%. Este resultado corresponde con los mayores valores del grado de refino en el caso de pastas de eucalipto.

El porcentaje de finos en la pasta de podas de olivo es más alto que el de la pasta de eucalipto, lo que puede deberse a pequeñas partículas fibrosas asociadas a los finos reales, lo que da lugar a un incremento elevado del porcentaje de finos en el ensayo.

La porosidad está relacionada con el grado de refinado para ambos tipos de pastas y disminuye cuando aumenta el grado de refinado, debido principalmente al incremento de la uniformidad de la estructura del papel que dificulta el paso del aire. Los valores de porosidad son más altos para hojas de papel de pastas de podas de olivo que para las de eucalipto; también la disminución de la porosidad para la pasta de podas de olivo es más acusada. Esto sugiere que las fibras de las pastas de podas de olivo presentan una porosidad intrínseca, mediante fibrilación, que disminuye con el incremento de grado de refinado.

Para la pasta de eucalipto, la longitud de ruptura y el alargamiento aumentan al incrementar el grado de refinado, hasta conseguir máximos para cuando se alcanzan 40-50 $^{\circ}\text{SR}$. Para la pasta de podas de olivo, ambas medidas muestran una relación lineal positiva con el grado de refinado. Los valores máximos para estos parámetros podrían alcanzarse probablemente a valores de refinado mayores (80–90 $^{\circ}\text{SR}$). A partir de estos valores ambos parámetros permanecerían constantes, al igual que en la pasta de eucalipto. Los valores más bajos de estos dos parámetros para la pasta de podas de olivo pueden ser asociados a la presencia de fibras más cortas que en la pasta de eucalipto.

Para fibras obtenidas de pastas de podas de olivo existen relaciones lineales entre la longitud de la fibra y el índice de estallido, longitud de ruptura y acortamiento.

De misma manera, Mutjé et al. [51] han estudiado la relación entre refinado y la variación de la demanda cationica de la pasta kraft de eucalipto y de la pasta organosolv de podas de olivo, concluyendo que la pasta organosolv de podas de olivo presenta menor habilidad general del refinado que la de eucalipto, a causa del largo tiempo necesario para obtener el mismo grado de refino. No obstante, debe atenderse a las diferencias del mecanismo del refinado

experimentado en ambas pastas. La de eucalipto presentó considerable hidratación e hinchamiento, reflejado por el índice de retención de agua (WRW), mientras que la pasta de podas de olivo aumentó el porcentaje en contenido de finos del 24,3 al 32,3%, frente al 8,4-9,8% para la pasta de eucalipto. La longitud media de fibras era menor para la pasta de podas de olivo y descendió a la razón del 10% frente al 6% para la pasta del eucalipto.

Por otro lado, la adsorción de los polímeros catiónicos en la pasta de podas de olivo supera interacciones electrostáticas. Ese resultado se debe probablemente a alto contenido en finos y a la mayor densidad de los grupos carboxilos, comparando con eucalipto.

Banavath et al. [151] han estudiado la influencia del refinado de las distintas pastas (bagazo, bambú, paja de trigo, madera blanda, madera dura) sobre varias propiedades de la pasta resultante (desgote, superficie y volumen específicos, retención del agua, carga superficial, carga total, e índice de tracción), apuntando a la pasta de paja de trigo como la más factible para el refinado. Estos autores encuentran una relación lineal entre la carga de la superficie de la fibra y el valor del índice de tracción para las pastas de bambú, de madera dura y de bagazo (R^2 igual a 0,99; 0,99; 0,97, respetivamente)

Del mismo modo, Wanrosli et al. [163] han comprobado la viabilidad de la restauración de la resistencia de la fibra reciclada del cartón corrugado al mezclarla con el 20% de la pasta “a la sosa” de la fruta de palmera cocotera, o con tan sólo el 10% de la misma pasta pero sometida al refinado. Los autores atribuyen la mejora de las propiedades del papel resultante al incremento de la cohesión entre fibras. De mismo modo, Zhang et al. [76] han demostrado que la adición del 5-10% de la pasta refinada de paja de trigo a la pasta convencional, puede mejorar la calidad física del papel resultante

Finalmente, Marín et al. [122], han estudiado la influencia de las variables de operación (%NaOH, tiempo de cocción, tiempo de refinado) sobre las pastas semiquímicas y las correspondientes hojas obtenidas a partir del pasto *Miscanthus giganteus*; de sus mezclas con papel ondulado comercial, y del papel ondulado comercial.

Se ha comprobado que el grado de refino ($^{\circ}\text{SR}$) aumenta con el tiempo de refinado y disminuye con el incremento de la concentración de hidróxido sódico. Por el contrario el tiempo de reacción no afectaba el valor ($^{\circ}\text{SR}$). El máximo grado de refino (76,1 $^{\circ}\text{SR}$) se ha obtenido para la pasta fabricada con la mínima concentración de sosa y el menor tiempo de cocción, pero el máximo tiempo de refinado (40 min.). En cuanto a las propiedades físicas de las hojas de papel, las del *Miscanthus giganteus* presentaban mejores propiedades mecánicas comparándolas con el papel ondulado comercial. Los índices CMT, RCT y CCT de las hojas de papel fabricadas de la pasta de *Miscanthus giganteus* o sus mezclas superaban los de las hojas del papel ondulado comercial, mientras que la porosidad era menor.

IV.3 3. Blanqueo de pastas celulósicas

El blanqueo de pastas celulósicas ha sido tradicionalmente visto por el consumidor como un índice de calidad del papel, de ahí que, la obtención de un producto final con elevado grado de blancura cobre gran relevancia, especialmente cuando la aplicación final del papel es prensa, escritura. La blancura en la industria papelera queda definida en una escala entre 0% (el negro absoluto) y 100% (equivalente al standart MgO que tienen una blancura del 96 %), atendiendo a la reflectancia de una luz azul de 457 nm sobre el mismo.

Cada pasta comercial presenta particularidades que han de tenerse en cuenta a la hora de realizar el proceso de blanqueo. De ese modo se puede desarrollar las calidades deseadas sin sacrificar otras propiedades del papel resultante.

Los principales compuestos absorbentes de la luz en la pasta son los derivados de la lignina, las resinas y otras impurezas residuales de la madera original. Es por ello por lo que, deben ser químicamente transformados en estado sólido para disminuir sus características de absorción de luz o ser oxidados, reducidos o hidrolizados, para hacerlos solubles y así ser eliminados de la pasta [164].

Con frecuencia el blanqueo de pastas de alto rendimiento se denomina *abrillantado* o *decoloración*, porque la operación se realiza preservando la lignina, ya que su eliminación supone una pérdida del rendimiento. Esas pastas se blanquean a través de la estabilización/modificación de las estructuras denominadas grupos cromóforos [165]. Dichos grupos suelen ser dobles enlaces (como por ejemplo C=C y C=O), conjugados con anillos aromáticos [166]. Forman parte de una molécula que es capaz de absorber la luz visible o la ultravioleta y causar color, contribuyendo también al envejecimiento de la pasta.

Las principales reacciones utilizadas para la transformación de los grupos cromóforos de la pasta mecánica son la oxidación y la reducción, operaciones que se pueden emplear de forma separada o combinada.

Entre los agentes oxidantes utilizados están: peróxido de hidrógeno (el más frecuente), ácido peracético, oxígeno, ozono, e hipoclorito (proceso clásico). Los reactivos reductores son bisulfito, ditonina, borohidruro, hidrosulfito sódico.

Antes del blanqueo, se añaden los agentes quelantes para neutralizar la actividad de los iones metálicos, es decir, para evitar la formación de sales coloreadas o la descomposición del peróxido de hidrógeno. Si se emplean dos secuencias, la etapa oxidante se debe realizar antes que la reductora, si no el oxidante deshará lo que hizo el reductor [167].

El color obtenido no es inalterable y con el tiempo se puede observar como se produce el efecto de “amarilleamiento” del papel. Ésta es una de las razones, por las que la pasta

mecánica es más apropiada para el papel de periódico que para los productos de larga vida como libros o documentos.

En el caso de las pastas químicas, el proceso de blanqueo en cierta medida es una continuación del proceso de cocción y tiende como aquél a eliminar la lignina y a obtener un elevado grado de blancura, si bien utilizando productos químicos más selectivos y caros que los utilizados en la cocción.

El proceso se realiza mediante la eliminación de la lignina haciéndola soluble mediante los procesos de oxidación, reducción o hidrólisis. El rendimiento de estas pastas desciende durante el proceso entre el 3 y el 10% [164], a causa de la deslignificación, hidrólisis y disolución de pentosas y las moléculas de celulosa de bajo peso (remoción de los carbohidratos) [73], y especialmente de la hemicelulosa [286].

La degradación de los compuestos de lignina se lleva a cabo tradicionalmente en las extracciones alcalinas. Este proceso modifica las propiedades papeleras, mejora la limpieza y la calidad de las pastas, además de reducir la demanda del reactivo químico en la etapa posterior del blanqueo. Durante la extracción alcalina también se eliminan las resinas y otras impurezas, además de los hidratos de carbono. Los componentes coloreados de la lignina son degradados, disueltos y/o decolorados. [164].

Durante el blanqueo, se modifican otras características de la pasta, tales como la capacidad de absorción de agua, el grado de polimerización, o la composición de hidratos de carbono (celulosa y hemicelulosa).

Cualquier agente blanqueante reacciona con la pasta de dos maneras [168]:

- I. Con la lignina y otros constituyentes no celulósicos de la pasta, para satisfacer la demanda de blanqueo requerida.
- II. Con los componentes celulósicos (celulosa y hemicelulosas), degradándolos.

Las velocidades relativas de estos dos grupos de reacciones determinan el grado de blancura obtenido y la degradación de la pasta durante el blanqueo. Precisamente, es por esa razón por la que los reactivos usados se escogen por su economía y selectividad, así como por su capacidad para el blanqueo de partículas; es decir por su capacidad de satisfacer la demanda de blanqueo de los productos no celulósicos y al mismo tiempo minimizar la degradación de los carbohidratos. De ese modo, la selectividad del proceso se puede expresar como la relación entre la disminución del índice de kappa (informa sobre la cantidad de lignina eliminada), la viscosidad (define la degradación de los carbohidratos) y el grado de blancura obtenido [166,168,169].

Para un determinado agente blanqueante el propósito es encontrar una serie de condiciones óptimas de operación: tiempo de reacción, temperatura, pH, consistencia y porcentaje de

reactivo sobre pasta seca.

Los principales agentes de blanqueo son [164]:

- I. Oxidantes: cloro, hipocloritos de calcio y de sodio, dióxido de cloro, clorito sódico, clorato sódico, peróxidos de hidrógeno y de sodio, oxígeno y ozono.
- II. Reductores: hidrosulfitos de sodio y zinc, borohidruros de sodio, bisulfito sódico, anhídrido sulfuroso y tiosulfato sódico.

El blanqueo en una sola etapa requiere una alta concentración de reactivo blanqueante, lo que contribuye a la degradación de la pasta, reduciéndose su rendimiento, resistencia y propiedades químicas. Además, el consumo de los productos químicos empleados es parcial lo que disminuye aún más la rentabilidad del proceso.

Se ha observado [164,165] que aplicando cantidades más pequeñas de los reactivos de blanqueo en etapas sucesivas (multietapas), con lavado entre ellas, se puede conseguir una mayor blancura con una menor degradación. Se considera que la supresión por lavado de los productos oxidados expone la superficie a una nueva oxidación, puesto que, la materia disuelta no podría sufrir una nueva oxidación. De esta manera, se puede eliminar más lignina, reduciendo al mismo tiempo, la demanda total de productos químicos.

El blanqueo en multietapas puede llevarse a cabo con muchas combinaciones distintas entre etapas ácidas o alcalinas, identificadas comercialmente mediante siglas (tabla IV.6). El número de ellas depende de la materia prima utilizada, del tipo de proceso de pasteo, del grado de producción, de la calidad del agua y del nivel de blancura requerida en el producto final.

El proceso consiste en alternar las etapas oxidantes y alcalinas. La etapa oxidante (en medio ácido o básico) se emplea para degradar y decolorar la lignina. El álcali se aplica para degradar e hidrolizar la lignina y también para facilitar su disolución posterior. La extracción alcalina o cáustica, también puede ser utilizada para eliminar hemicelulosas si el objetivo es hacer pastas de disolución (la producción de rayón, celofán y similares). Los blanqueos con oxígeno, peróxido e hipoclorito se llevan a cabo en medio alcalino, por lo tanto pueden ser realizados en una combinación de blanqueo oxidante y de extracción alcalina en la misma etapa [165].

Sólo después de las etapas oxidantes se produce la decoloración final y se alcanza una alta blancura final [164].

El blanqueo en multietapas tiene sus desventajas si se utilizan demasiadas sucesiones, entre ellas, principalmente, el aumento del tiempo y del coste de proceso (consumo de reactivos, energía, equipamiento y su mantenimiento), además de la disminución del rendimiento del proceso, causada por la pérdida de fibras después de cada etapa.

Tabla IV.. Etapas comerciales del blanqueo de pastas

| Símbolos | <i>Etapas</i> |
|----------------------------|--|
| C | Cloro elemental, Cl_2 |
| D | Dióxido de cloro, ClO_2 |
| E | Extracción con hidróxido sódico , NaOH |
| E_o | Extracción con oxígeno |
| E_{OP} | Extracción reforzada con peróxido |
| H | Hipoclorito de sodio, NaOCl y calcio, $\text{Ca}(\text{OCl})_2$ |
| O | Oxígeno, O_2 |
| P | Peróxido de hidrógeno, H_2O_2 |
| B | Borohidruro, NaBH_4 |
| Q | Quelatante, EDTA, DTPA |
| X | Enzima, xylanasa |
| Z | Ozono, O_3 |
| A | Hidrólisis en medio ácido |
| Paa | Ácido peracetico, CH_3COOOH |
| PB | Perborato sódico, $\text{Na}_2(\text{H}_4\text{B}_2\text{O}_8)$ |

Tanto la calidad de la pasta obtenida tras el proceso de blanqueo, como la economía del proceso (conservación de energía, poluciones ambientales, costes de los reactivos, uso del agua etc.) determinarán la mayor o menor difusión del uso industrial de un agente blanqueante respecto a otro o sus combinaciones en los blanqueos sucesivos.

En general, las pastas químicas blanqueadas se caracterizan por su mayor estabilidad frente a las mecánicas, especialmente si se les expone a la luz. La irradiación de la pasta que contiene lignina con luz ultravioleta, puede provocar la formación de radicales fenoxi que fácilmente se oxidan a o-quinonas u otros grupos cromóforos, los principales responsables de la reversión de blancura [73].

El alto contenido en ácidos hexenurónicos (HexA) en pastas kraft, causado por su incompleta oxidación, puede modificar las propiedades ópticas de las pastas disminuyendo su blancura y acelerando el efecto de su reversión [170], además de aumentar el consumo del reactivo blanqueante [172], al formar complejos con los iones de metales de transición. Los HexA contribuyen en el índice kappa, dificultando la designificación de las pastas [267]. La eliminación de los HexA reduce el contenido de los grupos carboxilos presentes en la pasta [158], de ahí que recientemente, varios investigadores propongan métodos biotecnológicos

para su remoción [158,173,282]. Por otro lado, se ha demostrado que los HexA pueden ser eliminados de las pastas con el pretratamiento en una etapa ácida con ozono, ácido peracético o bien dióxido de cloro [268,269, 287].

La formación de los HexA durante la cocción alcalina transcurre a través de la eliminación del metanol de los grupos 4-O-metilglucurónico presentes en los xilanos.

Históricamente, el cloro se ha empleado en todas las plantas de blanqueo de pastas químicas. Durante mucho tiempo se utilizó el cloro en forma de hipoclorito. Posteriormente, se pusieron a punto blanqueos más eficaces con diversas etapas: CEH, CEHEH, etc. Después, con la incorporación del dióxido de cloro a las secuencias de blanqueo se consiguió blanquear con más facilidad. Finalmente, el peróxido de hidrógeno ha permitido sustituir al hipoclorito o reducir el dióxido de cloro, disminuyendo así el impacto medioambiental [168].

La necesidad de reducir la polución de las fábricas de pastas ha llevado al estudio de nuevas secuencias de blanqueo. Las investigaciones se han orientado principalmente en las siguientes direcciones [18,19,164,166,168,171,287]:

1. Utilización de secuencias clásicas con reciclado máximo de los efluentes, tendiendo a la consecución de fabricaciones sin efluentes,
2. Utilización de secuencias de blanqueo que no incluyan compuestos clorados en las primeras etapas, cuyos efluentes sin cloruros pueden ser reciclados en los circuitos de la instalación,
3. Incremento de la deslignificación de la pasta antes de que llegue a la planta de blanqueo por cocciones prolongadas, deslignificación con oxígeno,
4. Nuevos procesos de blanqueo, utilizando reactivos sin cloro elemental (ECF),
5. Nuevos procesos de blanqueo totalmente libres de cloro (TCF),
6. Blanqueo biológico.

IV.3.3.1. Blanqueo TCF y ECF

A mediados de la década de los ochenta, el descubrimiento de dioxinas y furanos en efluentes de fábricas de papel que empleaban cloro e hipoclorito en sus secuencias de blanqueo, impulsó investigaciones sobre formas de reducir o eliminar su formación. Quedó así patente que el mecanismo principal de formación de tetraclorodibenzodioxinas (2,3,7,8-TCDD) y tetraclorodibenzofuranos (2,3,7,8-TCDF) es la cloración de los compuestos precursores (dibenzodioxinas (DBD) y dibenzofuranos (DBF)) presentes en la pasta sin blanquear a través de la sustitución electrofílica aromática [171].

Las sustancias organocloradas clasificados como POPs (*Persistent Organic Pollutants*) son muy estables, liposolubles con efectos bioacumulativos, tienen efecto cancerígeno y afectan al sistema inmunológico, reproductivo y nervioso humano, además de muchas otras afecciones.

En la actualidad, a causa de la imposición de límites estrictos en la emisión total de compuestos clorados orgánicos (TOCl: Total Organic Chlorides), de haluros orgánicos absorbibles (AOX) y dioxinas (PCDDs/PCDFs) en los efluentes de las plantas de blanqueo, se están imponiendo cada vez más las secuencias de blanqueo que eliminan parcial (ECF: Elemental Chlorine-Free) o totalmente (TCF: Totally Chlorine-Free) el uso de compuestos clorados.

El empleo de cloro molecular y el hipoclorito en el blanqueo están siendo paulatinamente reemplazados por dióxido de cloro, dando lugar a pasta blanqueada con secuencia libre de cloro elemental (ECF). Si en el blanqueo solamente se utiliza sustancias químicas oxigenantes libres del cloro se aplica el término del blanqueo totalmente libre de cloro (TCF).

En el blanqueo ECF se aplica el dióxido de cloro en lugar de Cl_2 , aunque también se utilizan otros agentes químicos libres de cloro (oxígeno, ozono, peróxido de hidrógeno, dióxido de nitrógeno, entre otros); el bioblanqueo también forma parte de este grupo.

En los años sesenta para lograr la blancura absoluta de 89%–91%ISO en el blanqueo de pastas kraft de maderas blandas, se utilizaban las secuencias de blanqueo como los CEHDED y CEDED [171], que en los años setenta evolucionaron a las (D+C)EDED y consecuentemente a las DEDED o ODED [169].

El gran desarrollo del dióxido de cloro puede atribuirse fundamentalmente a su posible aplicación a casi todos los tipos de pasta. Este reactivo consigue una elevada blancura, una buena estabilidad y mínimos daños sobre la resistencia de la pasta. Empleando dióxido de cloro seguido por una extracción alcalina se puede eliminar 90% del contenido en lignina de pasta kraft [164].

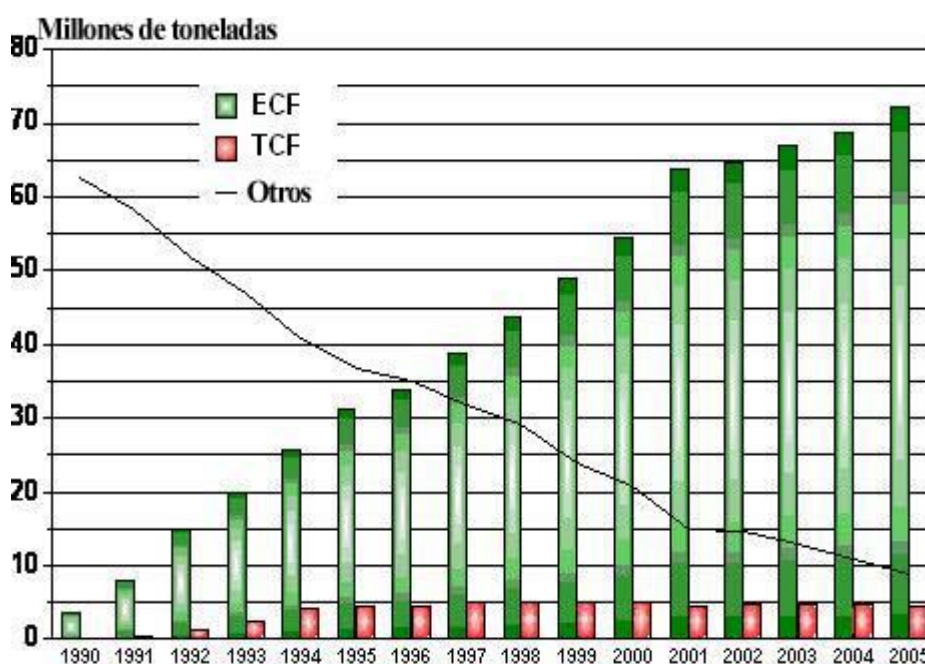
Unas de las posibles secuencias comerciales aplicadas toman la forma: OD(EOP)D, D(EO)DD, D(EOP)D, AD(EO) DOD(EO)DD, O(AD)(EOP)D, (EOP)D(PO)D, Z(EO)D(ED), OQPZD, OQPD(EP)D, OQPDP [169].

La utilización de secuencias de blanqueo sin compuestos clorados en las primeras etapas, responsables de liberación y extracción de la lignina, se utilizan principalmente con la pretensión de sustituir, por lo menos parcialmente, las etapas CE (cloro-extracción alcalina), causantes del 80% de la contaminación. De esa manera se podrían recircular los efluentes del proceso, por lo menos parcialmente [17].

En contraposición podemos decir que dióxido de cloro es un gas tóxico, corrosivo, que requiere altas temperaturas para su aplicación, además de que debe generarse en la misma fábrica. El

elevado poder de corrosión del dióxido de cloro dificulta el cierre del sistema de recirculación de los efluentes de blanqueo y su reutilización. Además, la formación de cloratos y cloritos disminuye la eficacia del reactivo, lo que aumenta los costes del proceso [73,168,169]. La completa eliminación de dioxinas y furanos depende del índice de kappa inicial de la pasta y de la pureza del dióxido de cloro empleado. De ahí que la presencia del Cl_2 y un elevado índice de kappa aumenten la probabilidad de formación de compuestos organoclorados [287].

El proceso totalmente libre de cloro (TCF) se desarrolló en la década de los 90, como respuesta a las nuevas normativas medioambientales. Normalmente, el gasto operativo de la fabricación TCF es mayor que el del proceso ECF para que la pasta alcance el mismo nivel de blancura. De este modo, el proceso libre de cloro elemental (ECF) se ha instaurado como el principal método de blanqueo, representando aproximadamente tres cuartos de la producción mundial de pasta blanqueada, superando 70 millones de toneladas. Actualmente, las pastas kraft y al sulfito TCF constituyen menos del 5% de la producción mundial, como se muestra en la figura IV.10 y se aplican principalmente en el centro y norte de Europa [171].



"Otros" se refiere a la pasta blanqueada con el cloro molecular.

Figura IV.10. Tendencias en la producción de pasta con blanqueo químico: Mundial, salvo China y la India [171].

Además del coste del proceso, el problema más importante del blanqueo TCF, (comparando con ECF o el sistema convencional), es la posible degradación de la celulosa y consecuente reducción de las propiedades físicas del papel resultante [284]. La blancura de las pastas TCF suele ser menos estable comparándola con la de las pastas ECF, más probablemente a causa de mayor presencia de los grupos oxidables tales como los ácidos hexenurónicos, los grupos

carbonilo y carboxilo [158,287]. Otro factor a considerar es que el blanqueo TCF para ser efectivo, requiere las pastas con menor índice de kappa inicial [116]. Todo ello ha de solucionarse a través del control de los parámetros del proceso, el uso de reactivos de alta selectividad y/o las aplicaciones biotecnológicas [20].

Los agentes blanqueantes pueden ser muy variados, sin embargo los más aplicados en este proceso son: el peróxido de hidrógeno junto con, oxígeno, ozono o bien peroxiácidos.

El ozono se ha convertido en el complemento más común del peróxido en las secuencias de blanqueo TCF [169]. La finalidad principal del uso de ozono es lograr más poder de deslignificación, de ahí que el reactivo se haya aplicado a distintas pastas tanto convencionales como organosolv provenientes de un amplio rango de materias primas, incluidas las fibras alternativas a las convencionales [174].

Se han desarrollado nuevas secuencias de blanqueo que utilizan enzimas, oxígeno (O_2), ozono (O_3), peróxido de hidrógeno (H_2O_2), peroxiácidos y agentes quelatantes para eliminar los iones de los metales de transición. De ahí que unas de las posibles secuencias toman la forma [169]: OQ(PO)(PO), O(ZQ)(PO)(ZQ)(PO), O(Q)(PO)(ZQ)(PO), OQ(PO)(PaaQ)(PO), OXZP, OZQ(PO), OQ(EOP)(PaaQ)(PO), OPZ(EOP)P, OZPZP, X(EOP)D(EP)D.

En las fábricas modernas, el blanqueo suele comenzar con la deslignificación con oxígeno u ozono, lo que consiste en la eliminación de parte de la lignina residual con el fin de favorecer un blanqueo posterior de la pasta reduciéndose el consumo de reactivos químicos y disminuyéndose la carga de efluentes de la planta de blanqueo. El preblanqueo con oxígeno permite disminuir la cantidad de lignina hasta un 50% del total [75, 273].

Un beneficio ambiental adicional de los procesos TCF se deriva de su alto potencial para la recirculación completa de los filtrados de la planta de blanqueo al sistema de recuperación, haciendo desaparecer la sección de blanqueo como fuente de contaminación. Este efecto se consigue difícilmente en el caso de los efluentes que contienen cloruros [168,171,287].

En general, las pastas TCF (con referencia a ECF) se caracterizan por presentar un mayor resto de lignina, con lo que se hace necesario evitar y/o minimizar el efecto de amarilleamiento mediante su estabilización. Para obtener el nivel de blancura deseada sin pérdida de calidad en la pasta, el blanqueo TCF requiere un bajo índice kappa inicial (10-12), mientras que el blanqueo ECF se puede realizar sobre pastas con mayor índice kappa [171].

La aparición de nuevas técnicas de blanqueo ha acelerado la búsqueda de nuevos métodos que permitan reemplazar el uso de cloro y que al mismo tiempo sirvan para incrementar la rentabilidad de los procesos TCF y ECF.

En este sentido, el blanqueo biológico muestra una gran potencialidad. En general, tiene como objetivo la reducción de los costes del proceso, aumentar el valor del producto y limitar el

impacto ambiental. Comprende el uso de los microorganismos o sus enzimas y se basa en su capacidad para degradar la lignina, directamente o mediante el ataque a la hemicelulosa a la que aquélla se encuentra unida.

La mayoría de aplicaciones biotecnológicas en la industria papelera siguen siendo investigadas con el fin de comprobar su aplicación en el nivel industrial [74].

Las enzimas utilizadas en el proceso de blanqueo se pueden dividir en dos grupos:

1. *Oxidoreductasas*: las enzimas lignolíticas, procedentes de los hongos de pudrición blanca, como las peroxidasas lignolíticas (lignina-peroxidasa (LiP), manganoso-peroxidasa (MnP), versatile – peroxidasa (VP), y fenoloxidasas (lacasas) (LAC), aryl – alcohol oxidase (AAO) [20,74, 175,176];
2. *Hemicelulasas*: las xylanases y mananases [169, 173,175-177].

Para concluir, hemos de enfatizar que existe una gran necesidad de optimizar los procesos de blanqueo con secuencias TCF, incrementando su selectividad y economía y, consecuentemente, la aplicación industrial tanto para las pastas provenientes de materias primas convencionales como para las alternativas. En este ámbito están justificados los principales objetivos del presente trabajo.

En los siguientes apartados se estudiará el blanqueo TCF con peróxido de hidrógeno (P), ácido peracético (Pa o Paa) y perborato sódico (Pb), por ser estos agentes oxidantes utilizados en la experimentación de la presente Memoria.

IV.3.3.1.1. Blanqueo con el peróxido de hidrógeno

El peróxido de hidrógeno es un oxidante de amplia versatilidad y uso en la industria papelera. De ahí que esté aplicado como el agente de blanqueo de pasta sólo, o en distintas secuencias ECF o TCF, como reactivo químico de cocción, o bien para desteñir el papel recuperado [164,165].

Además el peróxido se puede emplear como reactivo de partida para generar los peroxiácidos [169].

La descomposición del H_2O_2 da como el resultado agua y oxígeno, lo que lo hace apropiado en las aplicaciones orientadas a la protección del medioambiente.

En el blanqueo de pastas, cuando las condiciones de operación son moderadas, el peróxido puede carecer de efecto deslignificante, lo que lo hace atractivo para el blanqueo de pastas de alto rendimiento (mecánicas y semiquímicas), puesto que se consiguen buenos niveles de

blancura con unas pérdidas mínimas de rendimiento. En cambio, cuando las condiciones son más severas actúa como deslignificante, pudiéndose aplicar a pastas químicas, y consiguiendo bajo condiciones óptimas de operación, pastas poco degradadas de blancura elevada y estable.

Una de las principales ventajas del empleo del peróxido en la industria papelera es su contribución a la solución de problemas de contaminación asociados a los vertidos industriales, además de su fácil manipulación y aplicación, una gran versatilidad y una naturaleza relativamente no tóxica de sus productos de reacción, a lo que hay que añadir su poca volatilidad y su fácil transporte y almacenamiento [17].

La principal desventaja está en su fácil descomposición que puede afectar a la calidad de la pasta resultante, por lo que debe aplicarse en condiciones controladas.

Los principales campos de aplicación del peróxido como agente del blanqueo se pueden enumerar de la siguiente manera [164- 165, 169,178,179]:

1. Cuando se emplea en la primera etapa de una secuencia de blanqueo, para reducir o eliminar la cloración convencional, con la consiguiente disminución de carga contaminante de los efluentes;
2. Cuando se introduce en una etapa de extracción alcalina, para esforzar su actuación y disminuir el “amarilleamiento” de las pastas provocado en esta etapa, reducir el consumo de dióxido de cloro en las últimas etapas de blanqueo y mejorar la calidad de los efluentes, principalmente el color;
3. Cuando se aplica junto con el oxígeno bajo presión para realzar el efecto deslignificante del oxígeno;
4. Cuando se aplica en la última etapa de una secuencia de blanqueo, para aumentar la blancura final y su estabilidad.

La conducción de las últimas etapas de blanqueo suele ser crítica para mantener las condiciones mecánicas del producto final, puesto que la pasta se caracteriza por su bajo contenido en lignina. La acción menos selectiva del oxidante puede actuar sobre los carbohidratos. Es por eso por ello, por lo que se prefiere utilizar en las últimas etapas los peróxidos y el dióxido de cloro [164].

Sin embargo, investigaciones recientes [73,191,192], ponen de manifiesto la superioridad del peróxido de hidrogeno frente al dióxido de cloro como reactivo oxidante en la última etapa del blanqueo ECF de distintas pastas, produciendo una blancura mayor y más estable, además de presentar mejor aptitud al refinado posterior.

IV.3.3.1.1.1. Mecanismos del blanqueo con el peróxido de hidrógeno

El peróxido de hidrógeno, dependiendo de las condiciones de operación, tiene el carácter blanqueante o/y deslignificante reaccionando con los componentes de la pasta a través de dos posibles mecanismos [150,166,169,179]:

- I. Eliminación de los grupos carbonilos conjugados (p- y o-quinonas, coniferil aldehídos) de la estructura de lignina para producir aldehídos y ácidos carboxílicos incoloros a través de la acción oxidante del anión perhidróxilo (HOO^-) de carácter nucleofílico, procedente de la disociación del peróxido ($\text{pKa} = 11,6$ en la temperatura 25°C). La concentración del anión $[\text{HOO}^-]$ aumenta con la temperatura y con el pH, por lo que el blanqueo se debe realizar en condiciones alcalinas;
- II. La extensa remoción de lignina vía degradación/disolución provocada por su reacción con los radicales libres (HO^\bullet) y ($\text{O}_2^{\bullet-}$)

El blanqueo de pastas de alto rendimiento se centra en el aumento de la blancura de las pastas sin remoción de lignina, por lo tanto, las condiciones del blanqueo se ajustan con el objetivo de optimizar las condiciones de la reacción de los grupos cromóforos con el anión perhidróxilo (mecanismo I).

La cinética del blanqueo de pasta mecánica con peróxido de hidrógeno viene dada por la siguiente ecuación:

$$-dC_c/dt = K (\text{H}_2\text{O}_2)^{1,0} (\text{OH}^-)^{0,3} C_c^5 \quad (4.2.)$$

donde C_c es la concentración de cromóforos, por lo que sólo depende de las concentraciones de éstos y de peróxido, del pH y de la temperatura, no influyendo prácticamente los aditivos como silicatos y sales de magnesio.

Un modelo cinético que explica el blanqueo con peróxido en medio básico supone que se establece un equilibrio cuando la velocidad de eliminación de grupos cromóforos se iguala a la de formación de los mismos. Este modelo justifica las relaciones observadas entre el grado de blancura y el tiempo, así como la respuesta de la pasta cuando la concentración de peróxido cambia [180].

El blanqueo de pastas químicas de carácter heterogéneo no se puede explicar por una simple ecuación cinética, lo que puede ser debido a que la lignina ha sido más o menos modificada [181]. Se comprueba que en las dos primeras horas de blanqueo es cuando existe un mayor consumo de peróxido, produciendo un gran aumento de la blancura y una menor despolimerización, que aumenta después de este tiempo. Fanazukuri [182] propone un modelo simple en el que la velocidad de blanqueo se expresa como una cinética de primer orden con

una energía de activación de 29,4 kJ/mol.

También se ha propuesto un modelo de dos etapas para el blanqueo con peróxido en una secuencia TCF (totalmente libre de cloro) para pastas obtenidas con el proceso Alcell [183]: la primera muy rápida, y la segunda, basada en la destrucción de grupos cromóforos, responde a la expresión:

$$-dC/dt = 1,41 \cdot 10^{10} \exp(-69.610/(RT)) (HOO^-)^{0,5}(C-Cf)^2 \quad (4.3.)$$

donde C significa grupos cromóforos y t tiempo.

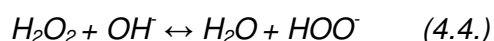
Como hemos señalado anteriormente, el efecto del blanqueo puede atribuirse a la reacción del peróxido con algunos grupos carbonilo y grupos fenólicos libres de la lignina.

También se ha propuesto que el mecanismo de reacciones de la lignina de maderas coníferas y el peróxido incluye desmetilación, formación de quinonas, rotura de cadenas laterales y apertura de anillo, según una serie de reacciones secuenciales o competitivas que individualmente pueden tener una influencia adversa o favorable sobre el color de la pasta. Parece ser que sólo los grupos fenólicos no eterificados o los monómeros con cadenas laterales con grupos carbonilo, son susceptibles de ser atacados por el peróxido; por tanto, poca lignina se degrada y solubiliza, con lo que el rendimiento disminuye muy poco. Para el caso de la lignina de maderas frondosas, sólo los núcleos siringilo no eterificados reaccionan con el peróxido, aunque más fácilmente que los grupos guayacoilo correspondientes a las maderas coníferas [164].

Se ha confirmado que junto al peróxido actúa también el oxígeno (formado por dismutación del primero) sobre la lignina, por lo que, debido a la acción simultánea o secuencial de ambos oxidantes, se dificulta la interpretación química del proceso, complicado además por las reacciones no oxidantes promovidas por el álcali, que inician los procesos de oxidación y cooperan o compiten con ellos. La acción del oxígeno origina una fragmentación y/o formación de estructuras cromóforas conjugadas; mientras que la acción del peróxido implica la eliminación de grupos cromóforos sin una apreciable degradación [181].

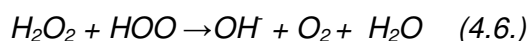
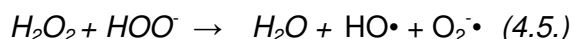
Para el caso de pastas químicas y semiquímicas las reacciones entre los grupos cromóforos de la lignina y el peróxido son posiblemente similares a los de las pastas mecánicas, pero los efectos observados están fuertemente influenciados por el tipo y condiciones de la cocción.

El peróxido de hidrógeno se caracteriza por su baja estabilidad. En condiciones de elevada alcalinidad, puede descomponerse según la reacción (4.4).

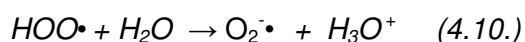
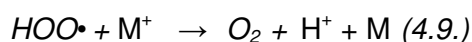
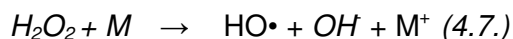


La reactividad de los radicales libres HO^\bullet y $O_2^{\bullet-}$ contra las estructuras fenólicas de lignina es

moderadamente superior a la producida contra celulosa [169]. Es por ello por lo que, la descomposición demasiado rápida e incontrolada del H_2O_2 , al generar elevada concentración de los radicales libres, disminuye la selectividad del proceso, ya que se degrada tanto lignina como la celulosa, afectando al grado de polimerización, rendimiento del proceso y propiedades mecánicas de las pastas [166]. De ahí que las condiciones óptimas de operación del H_2O_2 , como agente de blanqueo se basen en promover la reacción (4.4.) limitando la (4.5. y 4.6.).



La presencia de los metales de transición presentes en la pastas, dificulta la aplicación del peróxido, ya que éste muestra gran sensibilidad a la presencia de metales de transición, especialmente Cu^{+2} , Mn^{+2} , Fe^{+2} y Fe^{+3} , que catalizan su descomposición y pueden resultar en la formación de radicales responsables de la degradación de celulosa, de acuerdo con las reacciones 4.7.-4.10. Las ecuaciones (4.7-4.10.) señalan que la presencia de los iones capaces del cambio del estado de oxidación activará el ciclo catalítico, resultando en la rápida descomposición del peróxido de hidrógeno. [169]. La concentración de los iones metálicos depende del origen de la materia prima [70], además del proceso de pasteo aplicado [79] y del agua utilizada en el proceso [184]



Lapierre et al. [195] estudiaron la cinética de descomposición del peróxido aplicado a pastas químicas, concluyendo que la reacción es más pronunciada en presencia de metales de transición provenientes de la pasta que de otra fuente.

IV.3.3.1.1.2. Aditivos y catalizadores

Para estabilizar el H_2O_2 , limitar el efecto negativo de los iones metálicos y aumentar la selectividad del oxidante, se añade a la lejía blanca tampones y estabilizantes como: los silicatos; la sal de Epsom (MgSO_4); algunos compuestos orgánicos quelantes capaces de formar complejos con los iones de metales de transición, entre ellos: el tetraacetato de etilendiamina (EDTA), el pentaacetato de dietilentriamina (DTPA), el ácido N-hidroxietilen diamina triacético (HEDTA), el triacetato de nitrilo (NTA), ácido dietilen triamino pentametilen fosfonico (DTMP), ácido dietilen triamino pentametilen fosfónico (DTMPA) trietanolamina y otros como los poliacrilatos, organofosforados y polilactonas [181,189,217]. De estos compuestos la trietanolamina resulta ser tan eficaz como las sales de magnesio y cuando se utiliza junto a sulfato de magnesio, la degradación de los carbohidratos disminuye en mayor extensión [181].

El blanqueo con peróxido de hidrógeno requiere pasta con el contenido más bajo posible de iones de metales de transición y el óptimo de iones de metales alcalinotérreos tales como Mg^{2+} y Ca^{2+} , capaces de disminuir la descomposición del hidrógeno [169].

Los iones de magnesio, actúan como protectores de los carbohidratos, se aplican a bajas concentraciones, entre 0,05 y 0,1% de Mg^{2+} sobre pasta seca (s.p.s.). Su actividad consiste en la precipitación como hidróxido de magnesio que absorbe iones metálicos, formando complejos Mg-Fe-acido aldónico (o ácido sacarínico) y así volviéndolos inoperativos para catalizar la descomposición del peróxido. Además da lugar a complejos Mg^{2+} con las formas oxidadas de las unidades glucopiranasas, bajo la forma de enodiol, estabilizando el enlace glucosídico e impidiendo así la despolimerización [164,169,195].

La eliminación de metales es particularmente importante cuando el blanqueo con peróxido se produce en la primera etapa de una secuencia de blanqueo, necesitando entonces el pretratamiento de la pasta con un ácido [164,194] y/o con un agente secuestrante [169]. Durante el pretratamiento ácido en el pH del medio entre 1,5 y 3,0 se produce la remoción tanto de los iones de los metales de transición, como de los metales alcalinotérreos, cuya presencia ha de ser restaurada [169,288].

De acuerdo con Bouchard et al. [186] la etapa ácida conducida en condiciones óptimas (pH, tiempo, temperatura), seguida por la adición de iones de magnesio en el tratamiento con peróxido, puede sustituir la quelación en el blanqueo de pastas sin causar disminución de blancura y viscosidad.

Hemos de señalar que el peróxido bajo el efecto de los estabilizadores, actúa como agente blanqueante, protector de la lignina, reaccionando preferiblemente con los grupos cromóforos de la lignina residual, pero es incapaz de romper la cadena de lignina [178]. Por esa razón se

puede llegar a la conclusión de que la adición del silicato sódico es esencial en el blanqueo de pastas mecánicas, o bien en blanqueo de pastas químicas en condiciones de promover la acción blanqueante del reactivo, sobre todo, en presencia de hidróxido sódico y elevadas temperaturas del proceso.

El efecto estabilizante de los silicatos es probablemente debido a la desactivación de partículas coloidales de hidróxidos metálicos y óxidos hidratados finamente dispersas, que descomponen el peróxido en agua y oxígeno [185].

La importancia de la introducción de una etapa quelante dentro de la secuencia del blanqueo ha sido analizada por varios autores [75,85,164,169,191,195,]

El pretratamiento quelante bajo condiciones óptimas (pH, temperatura, tiempo, concentración) es capaz de eliminar la mayoría de los metales de transición sin afectar a los metales alcalinotérreos [288,169]. Se ha comprobado que la quelación o tratamiento ácido es capaz de eliminar más de 90% de manganeso [169].

Kujala et al. [189] comparan la eficacia de diferentes agentes secuestrantes tales como DTMPA, NTA, DTPA, EDTA, siendo DTMP el que generó resultados óptimos en una temperatura de 85°C durante 15 minutos, dando lugar a la casi completa eliminación de los iones de Ba, Ca, Mg, Mn y Zn, mientras que la reducción de los iones de Fe oscilaba entre 15 y 40%. Hedjazi et al. [75] y Granholm et al. [288] han confirmado que la mayoría de los iones de hierro a causa de su elevada vinculación con la fibra, se retienen en la pasta después del tratamiento con los agentes secuestrantes analizados (DTPA, EDTA, respetivamente). Además, la remoción de los metales parece ser más efectiva cuando los agentes secuestrantes están distribuidos entre secuencias de blanqueo comparando con la aplicación en una secuencia (Q) [210].

Granholm et al. [190] estudian el coeficiente de la afinidad ($\alpha(M(L))$ -coefficients) entre los iones metálicos y distintos agentes secuestrantes en función de varios valores del pH entre 0 y 14 del medio. Por otro lado, se hace patente [288], que para obtener la máxima remoción de manganeso y hierro, la concentración del EDTA durante la quelación ha de ser mayor de un 0,025% s.p.s para la madera blanda y de un 0,1% s.p.s. para la madera dura.

De acuerdo con Abrantes et al. [85], el tratamiento de pasta kraft-AQ de *Arundo donax L.* con el DTPA previo al blanqueo con el peróxido de hidrógeno, reduce el consumo del oxidante y genera pastas de mayor blancura y viscosidad. Se ha observado que el efecto beneficioso sobre la viscosidad de las pastas ha sido más pronunciado en las pastas TCF (XOPP versus XOQPP) comparándolo con las ECF (XOPD versus XOQPD), lo que sugiere que el efecto negativo de los radicales libres es más pronunciado cuando el blanqueo se realiza en secuencias sucesivas con peróxido.

El objetivo principal del blanqueo con peróxido es aumentar la blancura del producto final, aplicando las concentraciones mínimas posibles del reactivo, y reducir, al mismo tiempo, el índice de kappa sin pérdidas del valor de viscosidad. De ahí que la naturaleza del oxidante y su limitada reactividad hacia la lignina, bajo condiciones moderadas, junto con su inestabilidad en el medio alcalino, hayan obligado a la búsqueda de posibles activadores capaces de aumentar "in situ" su aptitud oxidante, incrementando la deslignificación de la pasta y preservando viscosidad, reduciendo al mismo tiempo, los costes del proceso.

De esa manera se encuentran diferentes trabajos que estudian catalizadores, como los heteropoliácidos o heteropolianiones (HPAs) que contienen el catión del metal de transición, habitualmente W^{VI} , Mo^{VI} y V^V , y consiguen una eliminación de la lignina más selectiva [196]. Asimismo, los complejos dinucleares de manganeso- 1,4,7-triazaciclono-nane (TACN) y sus derivados Mn-1,2-bis(4,7-dimetilo-1,4,7-triazaciclono-1-yl) etano (DTNE), Mn-tris(2-imetilpiridyl)amina (TPA) [197,198,,204,219], han resultado ser eficaces en el proceso de deslignificación bajo las condiciones óptimas de operación (temperatura, tiempo, pH, concentración del activador, estado de oxidación del Mn) [219]. De este modo, Patt et al. [197], han demostrado que comparando el blanqueo tradicional con el peróxido, con él realizado en la presencia del catalizador manganeso-DTNE (0,0071% s.p.s.), el segundo aumenta la selectividad del proceso y proporciona una elevada tasa de deslignificación: el 70% y 52% a una temperatura de 50°C y 90°C, respetivamente. El tiempo del proceso se ha fijado en 210 minutos. Por otro lado, el Mn(IV)-Me4DTNE, resultó ser más efectivo en el blanqueo con peróxido de pastas de maderas coníferas que en las de maderas frondosas [198].

Suess et al. [209] estudiaron el blanqueo con peróxido activado con molibdato en medio ácido sobre pastas "al sulfito", según la secuencia $E(O)(P-a^*)P$, consiguiéndose blancuras superiores al 89% ISO, aun partiendo de pastas con un índice kappa inicial muy alto.

En el blanqueo de pasta kraft con peróxido de hidrógeno activado con compuestos de cobre en presencia de 2,2-dipiridylamine (DPA) en el medio alcalino, se ha logrado aumentar en 12 veces la selectividad del proceso frente al blanqueo sin el DPA. Las análisis ESR confirman que el sistema Cu(II)-dpa suprime el 57% de la generación del $OH\cdot$ [203].

Khristova et al. [199,200] han efectuado el blanqueo TCF de las pasta "al sulfito" de lino [199] y cáñamo [200] con peróxido en presencia de catalizador TAED (tetra-acetylenediamina). La adición del catalizador facilitó el blanqueo en condiciones no favorables para el peróxido sin activador (baja temperatura y alcalinidad), resultando en pasta con similar índice de blancura, pero propiedades físico-mecánicas superiores comparándolo con la secuencia tradicional CEH.

El TAED reacciona con el H_2O_2 generando "in situ" el ácido peracético o el anión peracetato, oxidantes superiores al peróxido. El pH óptimo del sistema H_2O_2 /TAED es menor que el del peróxido, e incluso se puede efectuar la deslignificación de pasta en el pH neutro o ácido [201].

Se ha estudiado el metiltioxorenio como un prometedor catalizador en la oxidación de compuestos fenólicos y no fenólicos usando peróxido como oxidante primario [205].

Por otra parte, Suchy y Argyropoulos [178], han realizado una revisión bibliográfica de distintos catalizadores del peróxido de hidrógeno, sistematizando sus mecanismos de actuación en dos grupos principales: I) basados en los metales de transición (v.gr. metales de transición y sus compuestos, polyoxometalates (POMs)), y II) basados en los compuestos de nitrógeno (v.gr. cianamide, TAED, polipiridinas).

IV.3.3.1.1.3. Variables del proceso

Las principales variables del proceso de blanqueo de pastas con peróxido son alcalinidad, concentración de peróxido, consistencia de la pasta, temperatura, tiempo, concentración y carácter de los aditivos, pretratamiento de pastas (quelación, hidrolisis ácida, etapa alcalina reforzada con el peróxido o oxígeno, entre otros) y tipo de pastas.

Dependiendo de las pastas y de las condiciones de tratamiento, el intervalo de pH óptimo al comienzo de la reacción ha de estar comprendido entre 10 y 11,5 para asegurar la efectividad y estabilidad del H_2O_2 con elevada presencia de ion perhidróxilo [217], llegándose al final a valores comprendidos entre 8,5 y 10. El pH ha de ser elevado si la consistencia y la temperatura son bajas; siendo más alto para las pastas químicas que para las de alto rendimiento. También el pH elevado favorece la formación de carbaniones, substratos de las reacciones de oxidación. De todo lo señalado se deduce que sólo podrán obtenerse buenos resultados de blanqueo con peróxido, si al final del blanqueo el pH no es demasiado alcalino ($pH < 9$) y se llega con una cierta cantidad residual de este reactivo. La reducción del índice kappa y de la viscosidad de las pastas blanqueadas con peróxido depende principalmente de la carga de peróxido aplicada y en menor medida de la temperatura y de la carga de álcali [164,181], que, por otro lado y en condiciones elevadas influyen en la velocidad de la descomposición del hidrógeno [217].

La concentración del peróxido en las aplicaciones industriales suele estar comprendida entre 1,5 y 4,5% s.p.s. en una o varias etapas [169].

Para las pastas mecánicas, un buen grado de blanqueo se consigue con una concentración de peróxido baja si se opera con un pH inicial no demasiado elevado y una alta consistencia, no influyendo prácticamente la temperatura. Los aumentos de la concentración de peróxido del 2 al 6% hacen rebajar el pH inicial óptimo para obtener un buen blanqueo. Considerando el precio relativamente elevado del peróxido, la concentración de éste para conseguir una deslignificación del 30-40% debe ser baja (0,5-1%), con una carga de sosa del 2-3%, una consistencia superior al 10%, a una temperatura de 80-100 °C durante un tiempo de 60-120 minutos. Por otra parte, es conveniente que quede cierta cantidad de peróxido residual.

Usualmente se deja una décima parte del agregado inicialmente [164]. Se ha comprobado que en los ensayos realizados con un 4% de NaOH s.p.s. la descomposición del peróxido es del 100% al cabo de los 20-25 minutos con una temperatura superior al 90 °C, independientemente de la concentración del oxidante [217].

Además, el consumo del peróxido depende del proceso de pasteo y la blancura inicial, así que para obtener la blancura final entre 76-78% ISO el consumo de peróxido de las pastas kraft y organocell de *Arundo donax* es mayor (6,7% y 7,4%, respetivamente) que de las pastas ASAM y sosa-etanol 6,2% y 5,4%, respetivamente) para obtener la blancura final entre 75-78% ISO [206].

La adición de peróxido en la etapa de extracción alcalina incrementa la reducción del índice kappa de pastas kraft blanqueadas con ozono en un 40-70%, frente a una reducción del 30-55% si se adiciona oxígeno en la etapa de extracción alcalina. Si se adiciona, junto al peróxido, oxígeno, la reducción del índice kappa llega al 50-95%, aunque siempre disminuye algo más la viscosidad de las pastas en comparación con la de las pastas blanqueadas que han utilizado una etapa alcalina sin aditivos [207]. La dosis del H₂O₂ añadida en la primera etapa de extracción está comprendida entre 0,25-0,75% s.p.s., mientras que en la segunda etapa de extracción la concentración del H₂O₂ disminuye a 0,05-0,2% [169].

La consistencia de la pasta durante el blanqueo con el peróxido debe ser elevada, entre 10 y 20%, para mejorar la eliminación de los iones metálicos y mejorar el nivel de la blancura obtenida [17].

Además, de acuerdo con Kappel et al. [208], la consistencia tiene un significativo impacto sobre la determinación del nivel de alcalinidad del proceso. La relación molar optima del NaOH/H₂O₂ equivale a 1:1 y 0,25 para una consistencia entre 9-12% y 20-30%, respetivamente.

La temperatura de blanqueo para el caso de pastas “al sulfato”, cuando se blanquea en múltiples etapas, debe estar comprendida entre 60 y 80 °C, durante un tiempo de 2 a 4 horas. También se ha señalado que la temperatura debe ser de 40 a 60 °C y el tiempo de 1 a 3 horas, para preservar las propiedades de la pasta. La caída de la viscosidad de las pastas durante el blanqueo con peróxido es menos significativa si la temperatura es baja y se emplean aditivos [164]. En el blanqueo de pastas mecánicas la temperatura de operación mayor de 75 °C implica una mayor velocidad de descomposición del peróxido [209]. A temperaturas superiores a 90 °C, bajo condiciones óptimas de valores del pH, se observa una descomposición del peróxido en oxígeno gaseoso y agua hasta niveles del 40% a los 30 minutos de comenzar la reacción, y del 70% después de una hora [217].

La evolución de la deslignificación con peróxido de hidrógeno respecto al tiempo muestra una rápida variación al comienzo, que se incrementa a altas temperaturas y mayores

concentraciones iniciales de peróxido, atenuándose después hasta alcanzar un valor prácticamente estacionario que depende básicamente de la dosis aplicada de peróxido. Las temperaturas elevadas disminuyen el rendimiento y el grado de polimerización de los carbohidratos y, si bien, no ejercen una influencia significativa en el grado de deslignificación final alcanzado por la pasta, permiten conseguirlo, sin embargo, en menor tiempo [164,181]. Si el tiempo de operación del blanqueo con peróxido es corto, la alcalinidad de la lejía blanca tiene que ser elevada. Por el contrario, alargando el tiempo de reacción, la alcalinidad del medio debe disminuir, con el fin de asegurar los resultados óptimos [209], evitar la reversión de blancura inducida por acción de álcali [164] y reducir la descomposición del peróxido catalizada por elevada alcalinidad del proceso [217].

Finalmente, en cuanto al tipo de la materia prima y el método de pasteo, la blancura obtenida suele ser más elevada para las pastas “al sulfito” [169] u organosolv comparando con pastas kraft [206]. El índice de blancura final de las pastas depende de la estructura de la lignina residual y del valor de índice de kappa de pastas antes de someterlas al blanqueo [169]. La mayor edad de los árboles y el tiempo de almacenamiento prolongado influyen en el blanqueo, consiguiendo peores resultados [165].

Shatalov y Pereira [86], han comparado las blancuras finales de las distintas pastas organosolv y kraft de *Arundo donax* provenientes de la secuencia AZERQP (donde A es etapa ácida, Z es ozono, (ER) es extracción alcalina en presencia de agentes reductores, Q es tratamiento quelante, P es peróxido de hidrógeno), siendo las pastas etanol-sosa y organocell las que presentan un mayor y muy semejante valor de blancura (83.7% y 83.4%ISO, respetivamente). La blancura de pasta ASAM ha resultado ser similar a la del proceso kraft (79.4 y 79.6% ISO, respetivamente). De ahí que, de acuerdo con Jimenéz et al. [21], la blancura final de la pasta dependa del origen de la materia prima, las condiciones del proceso de pasteo aplicado y la blancura de las pastas provenientes de ello, además de las secuencias y condiciones del blanqueo aplicadas.

IV.3.3.1.1.4. Peróxido en el blanqueo de pastas de materia prima alternativa a la convencional

Las grandes diferencias en la morfología y características entre distintas fibras alternativas a las convencionales requieren una optimización de los procesos de pasteo y blanqueo para cada especie [85]. De ahí que el peróxido haya sido estudiado en una sola etapa P, o bien, en distintas secuencias del blanqueo TCF o ECF de pastas de materias primas que nos ocupan, a modo de ejemplo, recientemente: podas de olivo [33,36,46,47], abacá [17,53], *Arundo donax* L. [85,86,173,206], lino [20,199], paja de trigo [75,213,219], paja de arroz [286], sisal [214], esparto [73], bambú [215], cáñamo [200,216], hibisco [211], bagazo [212], fruta de la palmera

cocotera [21].

Hedjazi et al. [75] han analizado la secuencia OQ(O_P) de la pasta a la sosa-AQ de la paja de trigo. La adición del 4% del peróxido de hidrógeno en la etapa con oxígeno (O_P) logró la blancura final del 80%ISO y cerca del 50% de la deslignificación llegando hasta el índice de kappa 3.2. Para obtener la blancura del 84%ISO es necesario añadir la última secuencia con el peróxido. (OQ(O_P)P).

Jiménez et al. [21], por su parte, blanquearon la pasta de fruta de la palmera coconera a la sosa-AQ y a la dietanolamina realizando las secuencias AOpAZRP (donde A es tratamiento ácido, Op oxígeno reforzado con el peróxido, Z ozono, R tratamiento reductor, P blanqueo con peróxido de hidrógeno). La pasta blanqueada organosolv comparando con la pasta blanqueada “a la sosa” ha generado resultados comparables, o en algunos casos mejores, en cuanto a las propiedades físicas de las hojas resultantes, y también un mayor aumento de blancura comparando con la blancura inicial de la pasta a la sosa-AQ (175,29% vs. 27,89%).

Además, los citados autores realizaron el estudio comparativo de diferentes secuencias del blanqueo efectuadas con pastas provenientes de varias materias primas alternativas a las convencionales en función del proceso de pasteo y blanqueo aplicado a cada materia prima.

La blancura final de pasta ECF kraft-antraquinona de *Arundo donax* después de las secuencias XOQDP ha logrado la blancura final (80%ISO) mayor que las secuencias XOQPD (72%) [85]. Del mismo modo, la pasta kraft de esparto (*Stipa tenacissima*) pretratada con prehidrolisis ácida y posteriormente blanqueada con la secuencia DEDP superó un 11,6% ISO a la blancura obtenida con la secuencia DEPD, lo que confirma la eficacia del empleo del peróxido en la última etapa del blanqueo [73], posterior a la etapa D [192,85], puesto su capacidad de degradación de quinonas, principales responsables de amarilleamiento de la pastas.

Se ha comprobado que la pasta kraft del tallo del hibisco, a diferencia de la de la madera, puede lograr la blancura final del 91,4% ISO con las secuencias TCF (Q₁(PO)Q₂P) [211]. El blanqueo TCF de bagazo (Q₁O/PQ₂P) resultó en la blancura final de 76,9 ISO [212]

El blanqueo de pasta kraft de bambú (*Bambusa procera*) con el oxígeno, seguido por varias secuencias alternativas: DE(D/N)D, D(Eop)DP, D(Eop)D(Po), D(Eop)QP y D(Eop)Q(Po) ha permitido obtener un alto valor final de blancura (88-90%ISO). La adición del O₂ y/o H₂O₂ en la etapa de extracción alcalina en la secuencia DE(D/N)D, permitió una significativa reducción del consumo del ClO₂ (20-40%) [215].

El ahorro adicional del consumo del ClO₂, sin pérdidas en la viscosidad de pasta, se logra al sustituir la etapa D/N (dióxido de cloro/neutralización) y la última etapa con dióxido de cloro por el peróxido, o bien, el peróxido reforzado con el oxígeno, realizando las secuencias: D(Eop)DP o D(Eop)D(Po).

Varios autores [33,45,48,49] investigaron las relaciones entre las variables de operación del blanqueo con peróxido de hidrógeno (tiempo, concentración del H_2O_2) de pastas kraft obtenidas a partir de podas de olivo sobre las características de pastas y hojas de papel resultantes.

Los autores apuntan a la concentración baja-media del peróxido de hidrógeno (1-3% s.p.s) y el largo tiempo de reacción (210 min), como los valores suficientes para obtener pasta de aceptable valor de blancura.

Si se comparan estos resultados de blanqueo con peróxido de hidrógeno con los correspondientes a los obtenidos con secuencias de blanqueo que utilizan oxígeno, ozono, dióxido de cloro y extracciones alcalinas [33, 36, 46, 47], se puede llegar a la conclusión de que el blanqueo con peróxido consigue mejores resultados en cuanto al índice kappa, frente a los obtenidos con ozono (secuencia AZR) y dióxido de cloro en una sola etapa y en la secuencia combinada DE. Ocurre lo contrario con secuencias que utilizan oxígeno (AO_p) y oxígeno combinado con ozono (AOAZR); secuencias con las que se consigue valores del índice de kappa el 50% y el 37,9% menor que con el peróxido de hidrógeno. Para obtener la pasta blanqueadas de podas de olivo con la secuencia TCF (AOAZRP) de aceptables características se recomienda actuar sobre valores altos de la concentración de hidróxido sódico (3%) y ozono (0,4%), y los valores medios o bajos de la concentración del peróxido de hidrógeno (1-2%) y de la temperatura (90-100°C).

En cuanto a los valores de blancura, el peróxido da lugar a pastas que presentan mejores resultados que los de todas las secuencias estudiadas, excepto para el caso de la secuencia AOAZR , que presenta un valor 32,1% mayor que el presentado por el peróxido. En cuanto a los valores de viscosidad, se observa que el tratamiento con peróxido es el que presenta una menor degradación de la celulosa de todos los comparados, salvo en la secuencia DE que se produce un valor algo mayor que el presentado por la pasta blanqueada por peróxido [36].

En el blanqueo de pasta de abacá “a la sosa” se estudia la influencia de las variables de operación (temperatura (60-80°C), tiempo de proceso (30-210min.) y concentración de peróxido (0,5-1,5%)), sobre las propiedades de las pastas y hojas resultantes [17].

Relacionando los variables de proceso con las variables dependientes, se observa que la concentración del peróxido de hidrógeno es la variable más influyente sobre los índices de estallido y de desgarró de las hojas de papel de las pastas blanqueadas; mientras que el tiempo, seguida de muy de cerca por la concentración de peróxido de hidrógeno, es la más influyente en el grado de blancura de las hojas de papel; y la temperatura es la variable que más influye en la longitud de ruptura de las hojas de papel.

Asimismo, se deduce que para conseguir hojas de papel con buenos valores de longitud de ruptura (4.614 m.), índice de estallido (4,04 kN/G) e índice de desgarró (16,72 mNm²/g) y blancura (65,64%) conviene operar en los valores mínimos de tiempo y temperatura y altos del

peróxido de hidrógeno. Este modo de operar es más económico ya que permite ahorro de energía y del capital inmovilizado para las instalaciones.

También se compararon los resultados de blanqueo con el peróxido de hidrógeno (concentración 1,5%, temperatura 80°C, tiempo 210 min.), con el perborato sódico, ácido peracético y las secuencias con oxígeno, ozono, dióxido de cloro y extracciones alcalinas (OZP; DED, AO_PAZRP) [17, 53].

Finalmente, la secuencia del blanqueo AO_PAZRP proporcionó el menor rendimiento del proceso (85,6%) frente al 95% para el blanqueo con el peróxido de hidrógeno, o el 95,4% en el caso de la secuencia DEpD, a la que correspondía elevada blancura (89,51%ISO) comparando con la secuencia AO_PAZRP y el proceso con peróxido en una sola etapa (81,06%ISO; 74,2%ISO, respetivamente). La secuencia AO_PAZRP proporciona peores valores de las propiedades físicas de las hojas resultantes, lo que supone la deterioración de calidad de la pasta durante el proceso.

IV.3.3.1.1.5. Estudios recientes sobre el blanqueo de pastas con peróxido de hidrógeno

Como hemos señalado anteriormente, las condiciones alcalinas de la última etapa del blanqueo, además de proporcionar una blancura más estable, mejoran el posterior refinado de las pastas. Por esa razón varias fabricas de papel de eucalipto han reemplazado la secuencia de blanqueo D(Ep)DD por la D(Ep)DP [206].

Varios autores [72,209,218,285] apuntan a la superioridad económica y ecológica del hidróxido de magnesio, óxido de magnesio, hidróxido de calcio, o carbonato sódico frente al hidróxido sódico, como fuente del medio alcalino en el proceso de blanqueo de pastas celulósicas con peróxido de hidrógeno.

El blanqueo de las pastas con el hidróxido de magnesio, o el hidróxido de calcio aumenta el rendimiento de las pastas, comparado con el blanqueo con sosa [72,209]. Adicionalmente, la presencia del hidróxido de magnesio en el proceso de blanqueo con peróxido de pastas de madera dura (álamo) ayuda mantener el volumen de fibras [209]. Se observa una significativa reducción de la demanda catiónica, del COD (*Demanda Química de Oxígeno*), del BOD (*Demanda Biológica de Oxígeno*) del licor residual [285].

La baja solubilidad del hidróxido de magnesio permite mantener el valor pH estable durante el blanqueo y, consecuentemente, disminuir la descomposición del peróxido, mientras que la adición del NaOH como medio alcalino produce significativos cambios entre los valores iniciales y finales del pH. Se ha observado que la blancura final de la pasta de madera dura blanqueada con peróxido, en presencia del hidróxido de magnesio, muestra valores

moderadamente mayores de blancura y menores de su reversión comparándolos con NaOH, para la misma concentración del peróxido, mientras que las propiedades mecánicas de las pastas resultantes son plenamente comparables [72] .

Mustajoki et al. [218], pusieron de manifiesto que el 25% del hidróxido sódico puede ser reemplazado con carbonato sódico, sin afectar la blancura o propiedades físicas de la pasta.

En cuanto al aumento de la reactividad del peróxido de hidrógeno, el blanqueo de pasta kraft activado con una baja concentración del compuesto dinuclear de manganeso ($\text{Mn}(\mu\text{-OR})_2(\mu\text{-OAc})\text{Mn}^{3+}$) en un medio alcalino (pH 9), en una temperatura ambiental (25°C) durante 2 horas, disminuyó el índice de kappa a razón del 16%, sin perjudicar la fibra celulósica [116]. Los autores analizan el mecanismo de oxidación de los grupos fenólicos de lignina con distintos compuestos de Mn^{III} .

Taube et al. [220] estudiaron la relación entre el efecto catalítico de peroxomolibdato [$\text{MoO}(\text{O}-2)(2)(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})$] durante el blanqueo con peróxido, y los valores del índice de kappa, remoción de HexA, y deslignificación. La remoción de HexA en el blanqueo en presencia del activador da lugar a más del 60% de la disminución del índice kappa. Los análisis NMR confirman la acelerada reacción entre el modelo de lignina y el peroxomolibdato, más probablemente a través de hidroxilación.

Recientemente Wójciak et al. [196] han estudiado los cambios efectuados en los grupos cromóforos de las pastas de alto rendimiento durante el blanqueo con peróxido de hidrógeno (3% s.p.s.) en medio ácido (pH 2,5 o 4,5) seguido por la secuencia con el peróxido alcalino (pH 10,8-11, 2% NaOH s.p.s.) en una temperatura de 70°C. Los autores revelaron, que la remoción de los grupos cromóforos de la pasta aumenta después de la etapa alcalina conducida en presencia de estabilizadores (Mg^{+2} , SiO_3^{-2}) y posterior a la etapa ácida ($\text{P}_{\text{ac}}/\text{P}$) conducida en presencia del catalizador Cu^{+2} (0,037 $\mu\text{g}/\text{cm}^3$ de lejía), resultando en un aumento de la blancura a razón del 10,2% frente a la blancura inicial. El tratamiento quelante (1% EDTA s.p.s., temperatura 50°C, pH 4,5, tiempo 20 min.), después de la etapa ácida no supuso significativos cambios en la blancura de la pasta.

Los autores emplearon métodos espectroscópicos, efectuando la evaluación de distintas variables del proceso (cambio del pH de la lejía blanca del medio ácido al alcalino, concentración de estabilizadores) sobre las propiedades de pasta de alto rendimiento y sus constituyentes – lignina y carbohidratos, llegando a la conclusión que etapa $\text{P}_{\text{ac}}(\text{Cu}^{2+})$, conducida durante 30 minutos, resultó en la activación de los grupos cromóforos y su posterior remoción en el medio alcalino (120 min.).

La adición de glucosa en la primera etapa del blanqueo con peróxido de pasta de paja de trigo mejoró la blancura final de la pasta entre un 2 y un 5%, comparándolo con el blanqueo de

referencia [218].

El blanqueo H_2O_2 /TAED de la pasta quimicotermomecánica [201] de *Populus nigra* en condiciones óptimas del blanqueo (consistencia 10%, temperatura 70°C, tiempo 60 min, concentración del H_2O_2 4%, concentración del NaOH 2%) aumentó la blancura de la pasta en razón de un 23,6% ISO, disminuyendo considerablemente el contenido en los grupos carbonilo. El peróxido activado con el TAED también se ha aplicado a las pastas de las materias primas alternativas [200].

IV.3.3.1.1.5.1. Bioblanqueo

Los tratamientos previos al blanqueo con peróxido se centran en aumentar la eficacia del reactivo y disminuir su concentración durante el proceso. Para ello, durante los últimos años se han utilizado de forma cada vez más habitual aplicaciones biotecnológicas.

En los últimos años, la industria de pasta y papel ha utilizado mezclas de xilanasas en el proceso de bioblanqueo. El uso de xilanasas permite reducir la cantidad de reactivos utilizados, eliminar el empleo del cloro e incrementar la blancura final de la pasta, reduciendo los costes y el impacto ambiental del proceso [172,177,176,221,223]. Varios estudios confirman su viabilidad ecológica y económica después de su implementación a nivel industrial [169,177].

El pretratamiento con xilanasas, en general, no tiene una significativa repercusión en el incremento de la blancura, pero la facilita en etapas posteriores, ya que tiene un efecto “estimulante” del blanqueo. El tratamiento biológico con xilanasas se puede combinar con varias secuencias de blanqueo, tanto de las pastas de materias primas convencionales, como alternativas [169,187].

Su efecto positivo, en general, se deriva de la modificación de los xilanos en la superficie de la fibra, ya que hace que desaparezca la unión entre la celulosa y la lignina, por lo que al encontrarse ésta más libre, se mejora sensiblemente su eliminación [221]. Recientemente, Shatalov y Pereira [173] atribuyeron el efecto blanqueante de xilanasas a su aptitud para la remoción enzimática de los ácidos hexenurónicos (HexA). Esa característica del enzima es especialmente importante con respecto al blanqueo realizado con los oxidantes electrofílicos (dióxido de cloro, ozono, o ácido peracético) ya que la presencia de los HexA incrementa sus consumos durante el proceso [172].

Se ha observado la correlación entre el aumento de la blancura y remoción de los HexA ($R^2=0,91$), de ahí, que la blancura final de la pasta en gran medida dependerá de las condiciones del pretratamiento enzimático [173].

La eficacia de la xilanasa como un estimulante del proceso de blanqueo depende de las propiedades de la pasta (contenido en lignina, composición química, accesibilidad), secuencias del blanqueo aplicadas (consistencia, tiempo de reacción, pH) y las propiedades de la misma enzima (naturaleza, actividad, pH óptimo, temperatura y capacidad de penetración de fibra), además de la presencia de los grupos iónicos necesarios [177].

Valls et al. [221] han reportado que xilanasa modifica la superficie de la fibra de eucalipto, lo que corrobora los estudios previos conducidos por Roncero et al. [187] sobre el blanqueo de pasta de paja de trigo con la secuencia XOAZRP; el blanqueo realizado dio lugar a pasta de elevada blancura (83.5%). Los análisis SEM de la pasta después del tratamiento enzimático revelaron que, a causa de las reacciones de hidrólisis inducida por la enzima, la xilanasa es capaz de "abrir" la fibra haciéndola accesible para los reactivos blanqueantes en la etapa posterior.

Otra enzima que ha sido ampliamente investigada en aplicaciones papeleras es la lacasa [20,158,175,214,223]; pertenece al grupo de oxiredutasas capaces de oxidar estructuras fenólicas de lignina. Este mecanismo se extiende a estructuras no-fenólicas de lignina, en presencia de mediadores redox de bajo peso molecular, capaces de difundir dentro de la fibra celulósica e intervenir en reacciones redox. Esta interacción es conocida como el sistema lacasa-mediador, siendo el HBT (1-hidroxibenzotriazol) y el ABTS (2,2'-azino-bis-(3-etilbenzotiazolina-6-sulfonato) los mediadores más empleados hasta el momento. La elección del adecuado mediador es el factor más influyente sobre la eficacia del blanqueo con lacasa [175].

El LMS induce a la formación de los grupos carbonilos y carboxilos en la lignina. Los grupos carboxilos aumentan la hidrofobicidad de la lignina, facilitando su disolución en la etapa alcalina posterior [20].

Aracri et al. [214] han estudiado la eficacia de los mediadores fenólicos naturales: ácido sinapico (SNC) ácido ferúlico (FRC), coniferil aldehído (CLD) y sinapil aldehído (SLD), frente al sintético (HBT), en el blanqueo de pasta sosa-AQ de sisal, señalando la menor pérdida de actividad de lacasa en presencia de los mediadores naturales. Sin embargo, la pasta pretratada con el HBT/lacasa muestra mayor eficacia en el blanqueo aumentando un 3,6% en la etapa L y un 13% después de la etapa P. Los mediadores naturales tienden a atarse a la fibra, lo que según estos autores puede aprovecharse para mejorar las propiedades intrínsecas de las fibras.

Eugenio et al. [188] han comparado la eficacia del HBT y la acetosiringona como mediadores en el blanqueo LMS/E/P de pastas kraft de eucalipto. La pasta se ha sometido a tratamiento enzimático con lacasa seguido por la extracción alcalina (1,5% NaOH s.p.s., consistencia 5%, temperatura 90°C, tiempo 120 min.) y el blanqueo con peróxido (1% H₂O₂, 1.5% NaOH, 1%

DTPA, 0.2% MgSO_4 s.p.s., y consistencia 5% temperatura 90 °C, tiempo 90 min.). Los mejores resultados se han obtenido con el sistema acetosiringona-lacasa (consistencia 10%, temperatura 40°C, pH 3, tiempo 60 min., concentración de lacasa 2,4 U/g, concentración del mediador 0,05 mmol/g). Asimismo, se observó la reducción del consumo de peróxido hasta un 87.4%, y un incremento de la blancura hasta 59%ISO frente al 94% del consumo y 51%ISO de la blancura del proceso sin pretratamiento enzimático (E/P).

También se ha demostrado la eficacia del sistema LMS en la eliminación parcial de los ácidos hexenurónicos [158,282,283].

Fillat et al. [20] han realizado el blanqueo de la pasta de lino a la sosa-AQ con el empleo del HBT como el mediador, utilizando un modelo matemático con el fin de optimizar las variables del proceso (concentración de lacasa, concentración del HBT, tiempo de reacción, presión del oxígeno). Los autores manifiestan, que una concentración del HBT de cerca del 1% es suficiente para obtener pasta de aceptables características.

El sistema lacasa-mediador en comparación con otras aplicaciones biotecnológicas como la utilización de xilanasas en el blanqueo de pastas celulósicas, presenta mayor especificidad sobre las fracciones fenólicas y no fenólicas de la lignina, disminuyendo las pérdidas de rendimiento, ya que ataca directamente a la lignina [223,169].

IV.3.3.1.2. Blanqueo con peroxiácidos y peroxosales

Los peroxiácidos y las peroxosales están siendo utilizados en una amplia variedad de industrias como agentes blanqueantes y de limpieza, como iniciadores químicos y desinfectantes. Desde hace años también han sido empleados en la industria papelera como reactivos oxidantes de blanqueo de pasta celulósica, sobre todo, en el blanqueo TCF. Así, se han utilizado ácido per(oxo)acético [224-226], per(oxi)fórmico [226,227], per(oxo)monosulfúrico [224], per(oxi)fosfórico [228] y las sales de perborato sódico [216,229,230], percarbonatos [229,272].

Por otra parte, el ácido peroxifórmico se ha utilizado más como reactivo en el pasteado o deslignificado de las pastas que como agente de blanqueo, particularmente para el caso de materias primas alternativas [83,226,227,231].

El grupo de los compuestos químicos colectivamente llamados peroxiácidos o perácidos está compuesto por un ácido inorgánico y un ácido orgánico relativamente débil que comparten el enlace peróxido (O-O). Un peroxiácido contiene un grupo perhidróxilo (OOH^-) en lugar del grupo hidróxilo presente en el ácido del que proviene. Esta conexión del oxígeno es la base del elevado potencial oxidante de los peroxiácidos, dándoles las características apropiadas para su empleo en los procesos de blanqueo y deslignificación de las pastas. De ahí que el potencial

oxidante de los peroxiácidos supere el del peróxido u oxígeno y sea comparable con el del dióxido de cloro y cloro [169], siendo el compuesto que cumple con los requisitos del blanqueo TCF. Es por ello, por lo que los peroxoácidos se puede utilizar en caso de requerimiento oxidativo elevado y en procesos de blanqueo con condiciones más moderadas que otros reactivos (con menores concentraciones), obteniéndose los mismos resultados.

Desde este punto de vista, el blanqueo con peroxiácidos se puede considerar como un activador del peróxido siendo este ultimo el precursor de su síntesis.

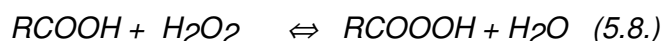
Además, según varios autores [226,232,233], la cocción organosolv en medio ácido seguida por la deslignificación con peroxiácidos, facilita el posterior blanqueo y mejora la selectividad del proceso tanto en caso de materias primas convencionales [232], como alternativas a ellas [226]. El empleo de perácidos como primera etapa del blanqueo, seguido por la extracción alcalina, proporciona las pastas con buenas propiedades físicas [169,226].

El empleo del ácido peroxomonosulfúrico (Ps) resultó ser efectivo en la remoción de los ácidos hexenurónicos a una temperatura 20-110°C y con una concentración del Ps 0,2-1% s.p.s., siendo las bajas concentraciones del ácido y las elevadas temperaturas, las condiciones óptimas para la operación. Dependiendo de las variables del proceso, el blanqueo posterior con el dióxido de cloro proporcionó un ahorro del reactivo entre un 40 y 79% [269].

Por estos motivos los peroxiácidos han sido estudiados como posibles sustitutos del cloro y sus compuestos en la primera etapa del blanqueo o después de la etapa de deslignificación con oxígeno. Además se han empleado en la última etapa del blanqueo, o como activadores entre dos etapas con oxígeno o peróxido [169,234], o también como aditivos en la deslignificación con oxígeno [232], ozono [235] o blanqueo con el dióxido de cloro [236].

Los estudios comparativos [224,232] de la eficacia del blanqueo de pasta kraft de madera blanda con ácido peracético, ácido peroxomonosulfúrico y peróxido de hidrógeno, demostraron la mayor habilidad deslignificante de los peroxoácidos, atribuida a su naturaleza electrofílica, siendo el Paa el oxidante más selectivo. Las pasta blanqueadas con peroxiácidos proporcionan buenos resultados en términos de resistencia, lo que indica las bajas tasas de degradación de celulosa [225]

Los peroxiácidos pueden ser sintetizados usando el peróxido del hidrógeno y el ácido correspondiente en presencia de cantidades catalíticas de ácido sulfúrico o perclórico y, a veces, de anhídrido acético (como suministradores de protones), conforme a la siguiente reacción :



La presencia del ácido sulfúrico puede acelerar la degradación de la celulosa, de ahí que Khan et al. [226] emplean el ácido fórmico como el donante del protón, necesario para sintetizar la

reacción.

Los principales inconvenientes de la aplicación industrial de estos agentes se derivan de su alto coste de fabricación, su complejidad durante el transporte y baja estabilidad durante el almacenamiento.

Las peroxosales, como los percarbonatos y los perboratos, generan peróxido de hidrógeno cuando se disuelven en agua, siendo éste el verdadero agente blanqueante [237].

En razón de los objetivos marcados inicialmente en este trabajo analizaremos a continuación los mecanismos y variables de los procesos de blanqueo realizados con ácido peracético y perborato sódico.

IV.3.3.1.2.1. Ácido peracético

El ácido peracético (Paa) está siendo estudiado desde los años 50 como reactivo empleado en el proceso de blanqueo y deslignificación de la pasta celulósica [169, 238].

Algunas plantas de producción de pasta y papel en Finlandia y Suecia ya utilizan el Paa de forma continua o discontinua en el blanqueo TCF [169,234].

Además de los beneficios ambientales, el uso de perácidos tiene ventajas sobre otros reactivos no clorados, como el peróxido de hidrógeno y el ozono, ya que permiten mayores tasas de deslignificación, promoviendo menor reversión de brillo después del blanqueo y la menor degradación posible de la celulosa, además de producción de pulpa de mayor resistencia [225,233].

Uno de los puntos cruciales del empleo de ácido peracético está en la situación cuando el peróxido ya no reacciona con la pasta y no se observa ninguna mejora en la blancura. Ese límite puede ocurrir cuando la lignina residual no contiene los grupos hidroxifenólicos que responden al peróxido [178]. Los peroxoácidos atacan la lignina residual, generando nuevos grupos hidroxifenólicos, mejorando así el blanqueo con el peróxido en la etapa posterior [233]. De este modo, la implementación de la secuencia Paa anterior al peróxido en el blanqueo TCF, permite lograr una elevada blancura, comparándolo con la secuencia basada exclusivamente en el peróxido de hidrógeno [224].

La comparación del blanqueo secuencial QPPP frente a QPaP [257] y (EOP)PPP frente a Pa(EP)PaP [263] demuestra que el blanqueo con el ácido peracético proporciona pastas de mayor blancura, menor índice de kappa [257,263] y similares propiedades físicas de las hojas resultantes [257]. La pasta organosolv del álamo al etanol-agua, pretratada con oxígeno y sometida a las secuencias de blanqueo Pa(EP)PaP, logró una blancura final similar a la de las secuencias convencionales CEDED [263].

La ventaja del empleo del Paa en el blanqueo ECF es la elevada blancura de las pastas y la reducción del uso de dióxido de cloro, mientras que en el blanqueo TCF permite obtener pastas con un bajo índice de kappa de elevada y estable blancura [169], sin afectar los carbohidratos, ya que ejerce el efecto protector sobre ellos [235]. Por otro lado, el blanqueo con ácido peracético, posterior al blanqueo con el dióxido de cloro, al actuar en los valores similares del pH, se puede realizar sin lavado entre ambas etapas [243], reduciendo de ese modo los costes del proceso.

El merito adicional del Paa comparando con otros agentes oxidantes y especialmente con el ozono, además de su alta selectividad, es la falta de formación de ácido oxálico [169], cuya aparición en los efluentes del blanqueo puede ser problemática, dando lugar a depósitos e incrustaciones en el circuito del proceso.

IV.3.3.1.2.1.1. Mecanismos del blanqueo con el ácido peracético

Dependiendo de las condiciones de trabajo, el reactivo presenta propiedades blanqueantes y/o deslignificantes [239]. Según varios autores, puede reaccionar con la lignina a través de dos mecanismos principales: reacciones de sustitución/adición electrofílica y reacciones nucleofílicas [226, 240, 178].

En medio ácido se comporta como un agente deslignificante, actuando de manera electrofílica [169,226,239] como consecuencia de las características del enlace peróxido y, en particular, de su asimetría [224]. Será esta asimetría la que le haga atacar al anillo de lignina rico en electrones, dando lugar, por hidroxilación previa, a la formación de hidroquinonas (figura V.2), que pueden evolucionar por apertura del anillo a derivados incoloros solubles, generando, en consecuencia, procesos de deslignificación [225].

También se puede producir un segundo ataque del perácido dando lugar la oxidación a quinonas de acuerdo con la figura IV.11. Este modo de actuar está favorecido en medios acuosos y con el pH entre 1 y 6 [239].

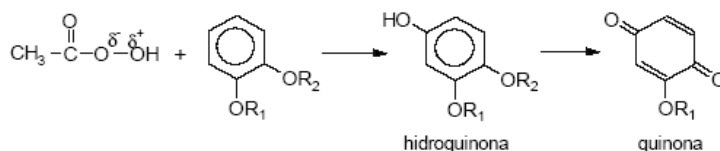


Figura IV.11. Reacción electrofílica de ácido peracético con lignina $1 < \text{pH} < 6$ [230]

En las reacciones de sustitución electrofílica del anillo aromático de la lignina con el ácido peracético, se forman nuevos grupos hidroxílicos, que aumentan la reactividad de la lignina residual y que pueden reaccionar posteriormente con el mismo o con otros oxidantes utilizados

en el blanqueo.

A pH ácidos la eficiencia del Paa es mayor, pero las condiciones de reacción excesivamente ácidas pueden provocar una degradación de los carbohidratos.

En medios acuosos básicos, con pH superior a 8, la forma favorecida del ácido peracético es el anión peracetato con fuerte carácter nucleofílico [230]. Un par de electrones del oxígeno del grupo peroxo, que soporta al átomo de hidrógeno, ataca preferentemente a los grupos cromóforos de la cadena alifática que se encuentran en la estructura de la lignina [224]. Éstos son grupos carbonilos en posición α , β -insaturaciones y derivados de estilbeno. En el caso de grupos carbonilos en posición contigua al anillo aromático, un par de electrones ataca al carbón cetónico (deficiente en carga), para dar lugar al éster mediante la reacción de Baeyer – Villiger como se muestra en la figura IV.12 [230].

De manera general, la etapa final de la oxidación de la estructura aromática de lignina con el ácido peracético implica desmetilación de lignina y la formación de estructuras de quinonas y de ácido mucónico [233,241,242].

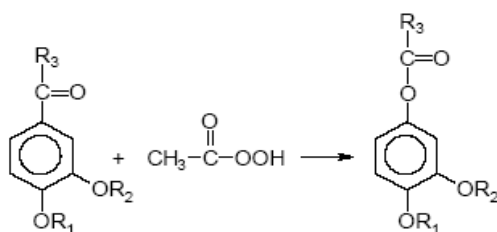


Figura IV.12. Reacción nucleofílica de ácido peracético con lignina mediante la oxidación de las cetonas a ésteres, según reacción de Baeyer – Villiger, $\text{pH} > 8$

La formación de grupos ácidos gracias a su ionización favorece la solubilidad de los fragmentos modificados de lignina, especialmente durante la posterior etapa de extracción alcalina, reduciendo el consumo de reactivos en los etapas posteriores [226,243].

El tratamiento a una temperatura de 60°C y en un medio ácido de la pasta organsolv de paja de trigo, con una mezcla de peroxoácidos preparada a partir de ácido acético, ácido fórmico y peróxido de hidrógeno, seguido por etapa de extracción alcalina, disminuyó el índice de kappa del 23,2 al 9,3%, sin afectar la viscosidad de la pasta, y aumentó su blancura en 6 puntos [226].

La reacción en condiciones neutras permite que ambos mecanismos de actuación sean posibles, por lo que al no estar ninguno totalmente favorecido es más sencillo controlar la reactividad del ácido peracético. De este modo, la formación de fragmentos pequeños o posibles aperturas de los anillos aromáticos que conducen a deslignificación de la pasta se minimiza [230,224].

La descomposición de ácido peracético tiene lugar en diferentes valores del pH a través de la alteración espontánea, hidrólisis y descomposición catalizada por los iones de los metales de transición. De ahí que existan varios estudios acerca de los distintos mecanismos enumerados, además de la influencia de los iones de los metales de transición sobre ellos [241,244- 249].

Según Yuan et al. [244] la descomposición espontánea, la que implica la formación del oxígeno, de acuerdo con el mecanismo propuesto por Kubek et al. [250], depende del pH del medio y será dominante cuando el valor del pH equivale a aproximadamente 8.2 (el valor pKa del Paa). Ambas reacciones (hidrólisis y descomposición espontánea) tienen lugar en los valores de pH entre 8.2 y 9.0. A pH 10,5 o superior la reacción dominante es la hidrólisis cuando el efecto de los metales está minimizado por los agentes quelantes. La descomposición catalizada por iones de metales e hidrólisis aumenta con el valor de pH.

La degradación de celulosa en el blanqueo con el ácido peracético se puede reducir pretratando la pasta en un medio ácido y/o con agentes secuestrantes, además de optimizar las variables de operación del proceso (temperatura, tiempo, pH, concentración del Paa).

Generalmente la estabilidad del ácido peracético es mayor en medio ácido siendo el proceso de designificación más selectivo [226]. Por otro lado, la despolimerización de los carbohidratos tiene lugar en valores bajos del pH (menores de 2,5 [169]) a través de la hidrólisis ácida que implica la división de enlaces glycosidicos [245].

La adición de agentes quelantes, tales como DTPA (ácido dietilentriamino pentaacético) o DTMPA (ácido dietilen triamino pentametilen fosfónico), minimiza la reacción de descomposición inducida por iones metálicos Fe(III) y Cu(II), pero, por otro lado, aumenta la descomposición inducida por el Mn(II) [244].

La presencia de los metales de transición tales como hierro (Fe) o cobre (Cu) en la concentración del 5mg/L reduce la blancura de la pasta kraft de madera blanda en razón del 1-2%ISO, y aumenta considerablemente el consumo del oxidante. La misma concentración del hierro y cobre reduce la viscosidad de pasta en razón del 200 dm³/kg y 100 dm³/kg, respectivamente. Bajo condiciones óptimas, el contenido en iones de hierro y cobre debería ser menor de 0,2 mg/L y de 0,4 mg/L, respectivamente [248].

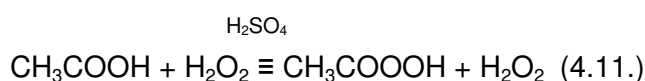
De acuerdo con Dahl et al. [248] la adición del silicato y del potasio en la etapa con ácido peracético en medio ácido aumenta el consumo del reactivo en 15-20%. De mismo modo, Yuan et al. [249] manifiestan el efecto de disminución de la blancura de la pasta en la presencia del secuestrante DTPA, más probablemente a causa de las pérdidas del Paa en las reacciones secundarias.

IV.3.3.1.2.1.2. Variables del proceso de blanqueo con el ácido peracético

Las principales variables del proceso de blanqueo de pastas con ácido peracético son el método de preparación, pH del proceso, concentración de oxidante, consistencia de la pasta, temperatura, tiempo, concentración y carácter de los aditivos, método de cocción realizado y pretratamiento de pastas.

A finales de los años 60, Bailey y Dence [238] analizaron el efecto del pH (3-9), temperatura (50-85°C) y consistencia sobre la deslignificación y las propiedades de la pasta kraft sometida al tratamiento con el ácido peracético. En un rango del pH 5-9 la consistencia y la temperatura de la reacción mostraban el mínimo impacto sobre las propiedades de resistencia de pasta. A pH entre 7 y 9 el índice kappa de pastas oxidadas con ácido peracético es similar al obtenido para las mismas pastas blanqueadas con una cantidad equimolecular de cloro. La rebaja en las características físicas se hizo patente al rebajar el pH del medio hasta 3 y incrementar la temperatura.

El ácido peracético empleado en esos estudios fue una mezcla en equilibrio preparada a partir del ácido acético y peróxido de hidrógeno en presencia del H_2SO_4 como catalizador de acuerdo con la reacción 5.9.



La mezcla en equilibrio preparada a través de la oxidación del ácido acético por el peróxido de hidrógeno a partir la solución del 50% de H_2O_2 contiene aproximadamente el 35% del ácido peracético y 6% del peróxido de hidrógeno [169]. De este modo, la baja concentración del ácido peracético afecta a la economía del proceso [238]. La presencia del peróxido junto con los iones de los metales de transición presentes en la pasta puede reducir las propiedades físicas de la pasta [251] y acelerar la descomposición del Paa [244].

De ahí que varios investigadores hayan abordado el asunto del aumento de la selectividad del blanqueo de pastas celulósicas con el ácido peracético, centrándose en la reducción de la descomposición del ácido peracético [244] y del peróxido de hidrógeno residual [245].

El porcentaje de conversión de ácido acético y peróxido de hidrógeno en el Paa depende de la relación molar entre los reactivos y sus concentraciones [238, 245, 252]. Según Amini y Webster [252], una conversión del 70% se puede lograr utilizando 3,5 moles de ácido acético, un mol de peróxido de hidrógeno al 50% y 0,03 mola de ácido sulfúrico concentrado.

Song et al. [253] han investigado la viabilidad de aumentar la conversión del peróxido de hidrógeno usando la mezcla del ácido peroxomonosulfúrico (Px) y ácido acético. La adición de un mol de ácido acético a la mezcla equilibrada de ácido peroxomonosulfúrico permite el 94%

de la conversión del peróxido de hidrógeno.

Por otro lado, se ha demostrado que la formación del ácido peracético a partir de la reacción entre el peróxido de hidrógeno y de la pentaacetyl glucosa (PAG), alcanza aproximadamente el 85%. Se ha confirmado la efectividad del reactivo preparado “in situ” en el proceso del blanqueo de pastas kraft y “al sulfito” [262].

Hill et al. [245] han estudiado la disminución de la concentración del peróxido de hidrogeno de la mezcla en equilibrio a través de la destilación al vacío, resultando en un disolución que contenía 44% del ácido peracético y menos de 1% del peróxido de hidrógeno. Además, se demostró, que el Paa destilado en una secuencia PaaE eliminó hasta 60% de lignina de pastas kraft. Los excesos de ácido acético, peróxido de hidrógeno y ácido sulfúrico recuperados a través de la destilación, pueden ser reutilizados en la preparación contigua del Paa, disminuyendo de esta manera el coste del proceso.

Vourenvirta et al. [254] han comparado la eficacia del blanqueo TCF de la pasta de madera blanda con el ácido peracético proveniente de la mezcla equilibrada (ePaa) y el de la destilación (dPaa), encontrando los valores opimos del pH para ambos y obteniendo para ellos similares resultados finales de blanqueo. De este modo, el valor óptimo del pH inicial del ePaa es 4-5, mientras que el del dPaa oscila entre 5 y 8. Los mismos autores alegan la eficacia del pretratamiento acido de las pasta (120 min) en la reducción del consumo del reactivo durante el blanqueo posterior.

Por otra parte, los resultados obtenidos por Basta et al. [255] a partir de los estudios con la pasta kraft, indicaron que el pH óptimo en etapas con perácidos provenientes de mezcla en equilibrio (Px, Pa) está comprendido entre 5 y 6.

También, se ha demostrado que al cabo de una hora a pH neutro y a una temperatura de 90°C aún queda más del 60% del reactivo inalterado [224].

Barros et al. [243] han constatado que se da un consumo del peracético de un 60%, a una temperatura del 75°C, un pH de 5 y un tiempo de reacción entre 30 y 120 minutos. También se observa una tendencia del incremento en el consumo del Paa con el incremento del tiempo de reacción y la reducción de la concentración del reactivo.

Sin embargo, la temperatura del proceso debe ser elegida atentamente, para limitar la pérdida del reactivo [226]. De este modo, Danielewicz y Surma-Ślusarska [247] manifestaron que la elevada temperatura (70-80°C) acelera la descomposición del ácido peracético, siendo el proceso menos efectivo que a una temperatura de 50°C, lo que concuerda con los estudios conducidos por Khan et al. [226], Yin et al. [256], y Brasileiro [225], siendo la mayor selectividad del proceso observada para las temperaturas entre 50 y 70°C [225].

Jääskeläinen y Poppius-Levlin [241] han estudiado los factores que afectan la cinética de la deslignificación con ácido peracético de las pastas kraft de pino, señalando la concentración del Paa, la temperatura y el pH como las variables más influyentes del proceso. Estos autores confirman la elevada e igual habilidad del ePaa y el dPaa, dentro de los rangos óptimos del proceso, para remover la lignina y mantener la viscosidad de las pastas, mientras que el ePaa resultó en una mayor blancura de las pastas, probablemente gracias a la presencia del peróxido de hidrógeno en la mezcla.

De acuerdo con los estudios de Bailey and Dence [238], Hill et al. [245] y más recientemente con los de Barros et al. [243], el incremento de la concentración del ácido peracético en el proceso acelera la deslignificación y la blancura final de la pasta. Sin embargo, la elevada fuerza de la lejía blanca disminuye la selectividad del proceso. De ahí que en un medio neutro o moderadamente ácido la degradación de los carbohidratos esté relacionada con la concentración del perácido [241] y con el tiempo del proceso [243]. La descomposición del Paa aumenta con el incremento de la concentración del reactivo [241].

La versatilidad del ácido peracético utilizado como agente deslignificante y/o blanqueante, dependiendo de las condiciones de trabajo junto con su alta selectividad bajo condiciones óptimas, lo convierten en un moderno oxidante que cumple con los requisitos medioambientales, con el inconveniente del elevado coste del proceso [169,178], que podría ser equilibrado por la reducción de la carga química y tiempo del proceso [230].

En este sentido, García et al. [230] han realizado estudios comparativos del blanqueo con peracético, perborato sódico y peróxido de hidrógeno de pasta de *E. Globulus* de alto rendimiento, concluyendo de tales estudios que el primero de dichos agentes es el compuesto blanqueante más potente de los considerados para este tipo de pasta. De este modo, se entiende que si bien es un agente más caro que los otros, su rango óptimo de actuación se sitúa alrededor del 2,5% s.p.s.. Esta concentración es menor que la utilizada con los otros reactivos estudiados, además de tener un tiempo de reacción inferior (una sola hora), lo que reduce el consumo energético y favorece la producción.

Además, en el blanqueo TCF de pastas de alto rendimiento de eucalipto, cuando se emplea ácido peracético al 2% en la primera etapa (pH 7) y el peróxido mezcla de perborato sódico al 3% y peróxido de hidrógeno al 2% en la segunda (pH 10,5), se alcanza una blancura del 86 % ISO, frente a la blancura del 73,1%ISO, obtenida después del blanqueo con el peracético (3% s.p.s.) en una sola etapa de 60 minutos.

De todo ello se puede concluir que las condiciones de operación del blanqueo con el ácido peracético deben incluirse dentro de los rangos: temperatura 55-70°C, tiempo 30-120 minutos, pH 5-11 dependiendo del mecanismo de actuación deseado (blanqueante o deslignificante),

consistencia 10-20%, concentración del Paa 1-5% s.p.s. [33,48,84,225,238,243,254].

Jablonsky et al. [235] han estudiado el efecto protector sobre la celulosa del ácido peracético presente como activador en el proceso de blanqueo de pastas kraft con ozono, detectando una reducción de hasta 23% de la fragmentación de la cadena de celulosa. La adición del 10% del Paa en la etapa de blanqueo con ozono aumentó la remoción del lignina y consecuentemente el rendimiento del proceso a la razón de un 30 y un 80%, respectivamente.

Además se ha investigado el efecto sinérgico sobre la blancura de la pasta al añadir el peracético durante el blanqueo con el dióxido de cloro [232] o deslignificación con el oxígeno [236]. El uso del oxígeno bajo presión, junto con el ácido peracético, o el ácido peroxomonosulfúrico o bien mezcla de ambos (Pxa), permitió incrementar la eficacia de deslignificación hasta el 67%.

Finalmente, el pretratamiento con ácido peracético de la pasta kraft de madera blanda, seguido por la extracción alcalina reforzada con el peróxido y oxígeno (Eop) incrementa la deslignificación de la pasta del 20% (OQEop) al 40% (OPaEop) y reduce el índice de kappa del 16,4 (después de la etapa con oxígeno) al 9,8 [236]. De mismo modo el pretratamiento de pasta kraft de abedul (índice kappa 18) con el ácido peracético (0,33 o 0,66% s.p.s.) anterior al etapa con oxígeno, aumenta la cantidad de lignina eliminada (índice kappa 7 y 5, respectivamente) y proporciona las pastas de mayor rendimiento, viscosidad e índice de desgarrado, comparándolo con el proceso con oxígeno como primera etapa de deslignificación [273].

IV.3.3.1.2.2. Blanqueo con el perborato sódico

El perborato sódico es una sal blanca, cristalina, normalmente obtenida a partir de boratos y peróxido de hidrógeno. Contiene alrededor de un 10-10,5% de oxígeno activo. La estructura química del perborato sódico se representa en la figura III.14., contiene el peroxoanión $B_2(O_2)_2(OH)_4^{2-}$ unido mediante puentes peroxo de átomos de boro en estado de coordinación tetraédrica.

Desde antiguo ha sido utilizado comercialmente como agente blanqueante para fibras textiles, como desinfectante en la industria farmacéutica, como producto de higiene bucal y, más recientemente, como componente de los líquidos limpiadores de lentes de contacto [258].

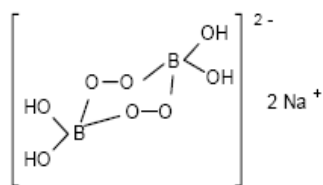
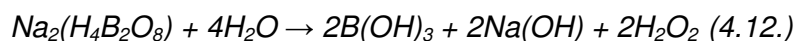


Figura IV.13. Estructura química de perborato sódico [230]

En agua es relativamente soluble y se descompone liberando peróxido de hidrógeno e hidróxidos de sodio y boro, según la reacción 4.12 siendo el peróxido el verdadero agente blanqueante, lo que supone que las condiciones de actuación, descomposición y la posible degradación de los carbohidratos son compatibles con los rangos óptimos del peróxido [230,237], ampliamente analizados en el apartado anterior.. La equivalencia entre el perborato de sodio y peróxido es 2,9:1; es decir 2,9 g. de perborato libera 1g. de H_2O_2 [258].



En medio alcalino el equilibrio de H_2O_2 se dirige a la formación del anión perhidroxilo (^-OOH), siguiendo la ecuación (5.10). Como hemos señalado anteriormente el anión perhidróxilo es un oxidante activo de fuerte carácter nucleofílico, encargado de destruir los grupos cromóforos para producir aldehídos y ácidos carboxílicos incoloros de pastas de celulosa.

Debido a los bajos costes y toxicidad, del perborato sódico se ha estudiado su empleo para el blanqueo de pastas kraft [259].

En los estudios de concentración de perborato sódico sobre la blancura final de la pasta se observó que existe una relación creciente entre la blancura lograda y la cantidad de oxidante añadido [237].

García et al. [230] han realizado estudios que demuestran que la actuación del perborato aumenta cuando se añaden pequeñas cantidades de agua oxigenada al inicio de la reacción (figura V.5), esto es, antes de que en la lejía estén presentes los equivalentes procedentes del perborato, dado que la solubilidad de éste en agua es lenta. Así se aprovecharía más el tiempo de reacción. De hecho, el perborato sódico va aumentando su potencia blanqueante cuando se le añaden pequeñas cantidades de peróxido de hidrogeno y dicho aumento es superior al que correspondería sólo por la adición de los equivalentes del peróxido.

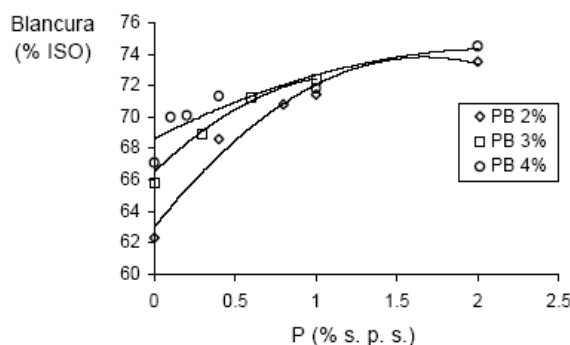


Figura IV.14. Efecto de la adición de peróxido de hidrógeno al blanqueo con perborato sódico [230]

Según los mismos autores [230], en una etapa, el perborato de sodio en medio básico (pH = 10.5, concentración 4% s.p.s.) necesita tres horas de reacción para blanquear la pasta al 70% ISO, con un consumo de reactivo superior al 90% .

Como el agente blanqueante es el peróxido de hidrógeno que se va liberando a medida que se solubiliza la sal de boro, las condiciones de reacción se han de elegir dentro de los rangos de actuación óptima del peróxido.

De acuerdo con Leduc et al. [260] y García et al. [230], el pH inicial del medio se ha de fijar entre 10.5 y 11, la consistencia en un 15%, la temperatura en 70°C [260] y el tiempo de reacción en tres horas [230].

Varennnes et al. [261] han estudiado la influencia de las variables de operación en el blanqueo de pastas CTMP con perborato sódico (concentración del Pb, temperatura, tiempo de reacción, consistencia, e influencia de los agentes estabilizadores y quelantes), sobre la blancura final de la pasta resultante. El estudio comparativo demostró que el perborato sódico genera pastas de valores (blancura, alargamiento, índice de estallido) similares a las pastas blanqueadas con el peróxido de hidrógeno.

IV.3.3.1.2.3. Blanqueo de pastas de materias primas alternativas a las convencionales

Los peroxoácidos y peroxosales, aunque en menor medida que el peróxido de hidrógeno, también han sido estudiados en procesos de blanqueo de materias primas alternativas a la convencional. Teniendo en cuenta los objetivos del presente trabajo, hemos hallado la información bibliográfica sobre el blanqueo de materias primas no madereras, tales como: bambú [264], paja de trigo [226], podas de olivo [33, 47-49], abacá [17,52-53] cáñamo [216], Miscanthus x giganteus [84].

El blanqueo OQPap de pasta EMCC de bambú demostró que la secuencia TCF que contenía

una etapa de ácido peracético previa al peróxido, proporciona una pasta de elevada blancura (80% ISO) y mayor selectividad del proceso comparándolos con la secuencia clásica CEH, reduciendo a la vez el impacto ambiental de los efluentes del proceso [264].

En un blanqueo de pasta Acetosolv del pasto (*Miscanthus x giganteus*) con una mezcla de ácido acético y peróxido de hidrógeno bajo las condiciones alcalinas, se ha estudiado la influencia de las variables de operación (concentración del peróxido de hidrógeno 3-7%, temperatura 55-75 °C, pH 9-11) sobre las propiedades de la pasta obtenida (rendimiento, índice kappa, viscosidad, blancura). El tiempo del proceso (60 min), la consistencia (10%) y la cantidad del ácido acético (doble ratio molar respecto al peróxido del hidrógeno) se mantenían constante durante el proceso. Las condiciones de operación (consistencia 10%, concentración del peróxido 7%, temperatura 55 °C, pH 11, tiempo 30 min.) permitieron obtener los resultados óptimos del rendimiento (99.4%), índice de kappa (11,1); viscosidad ; (982 cm³/g) y blancura (37.5%) [84].

Asimismo, Wu et al. [216] han investigado la influencia de las variables de la operación en el blanqueo de pasta de cáñamo con una mezcla del peróxido de hidrógeno y del perborato sódico, sobre el rendimiento, índice de kappa y viscosidad de las pastas resultantes, señalando como las condiciones óptimas de operación: una concentración media de perborato sódico y una alta de peróxido de hidrógeno (3% y 2%, respetivamente), mientras que el tiempo del proceso debería estar comprendido entre 60 y 120 minutos. En el blanqueo con perborato sódico, el valor de viscosidad de la pasta se mantenía estable al incrementar la concentración del Pb y el tiempo de reacción.

Eugenio, M.A. [33] y López et al. [48] han realizado estudios acerca de la influencia de las variables del proceso de blanqueo de la pasta kraft de podas de olivo con ácido peracético (concentración de ácido peracético (0,5 %-2,5%), consistencia de la pasta (10-20%), pH inicial (6,5-7,5), temperatura (55-85 °C) y tiempo de operación (30-150 minutos)), sobre las propiedades de pastas y hojas resultantes (rendimiento, índice kappa, viscosidad, blancura, índice de tracción y de estallido). En estos estudios se han utilizado también unas concentraciones constantes, en todos los experimentos, de DTPA (0 ,5%) y sulfato magnésico (0,05%).

Los autores afirman, que para obtener las hojas de papel con buenas características fisicoquímicas ha de operar con concentraciones altas del peracético (2,5%), temperatura y consistencia bajas (55 °C y 10%, respetivamente) y con un tiempo intermedio de operación (90 min.), además con cualquier valor del pH, dentro del rango estudiado.

De mismo modo se han realizado estudios referidos a las variables de operación durante el blanqueo de pasta kraft de podas de olivo con perborato sódico (concentración 1-5% s.p.s., tiempo 60-180 min, concentración del peróxido de hidrógeno añadido 0-2%). El pH del medio

(10,5), la temperatura (70 °C) y la consistencia (15%) se mantenían constantes durante el proceso [33,49].

Para obtener pastas y hojas de papel de buenas características es conveniente operar con concentraciones de perborato sódico y peróxido altas (5% y 2%, respetivamente), además de con un tiempo de operación intermedio (210 min).

Comparando los blanqueos de pasta kraft de podas de olivo con ácido peracético [33,48], perborato sódico [33, 49] y con peróxido de hidrógeno [33,45,47], dentro de las condiciones óptimas de operación de agentes blanqueantes considerados, puede concluirse, que los ácido peracético y perborato sódico proporcionan peores resultados de índice kappa y blancura, aunque los rendimientos y viscosidades de sus pastas son superiores. Las características físicas de las hojas de papel (índice de tracción y de estallido), son aproximadamente un 7% superior en los blanqueos con perborato sódico y ácido peracético, con respeto a las de peróxido de hidrógeno.

Ramos, E. [17] y Jiménez et al. [54] han estudiado las variables del proceso de blanqueo con el ácido peracético de pastas de abacá “a la sosa” (temperatura 55-85 °C, tiempo 30-150 min. y concentración del ácido peracético 0,5-4,5%) sobre las características de las pastas y hojas de papel resultantes. Las condiciones más adecuadas de operación que permiten obtener pastas de buenas características son: temperatura 55 °C, tiempo 30 minutos y concentración del Paa 4,5% s.p.s.

De misma forma se han realizado estudios de la influencia de las variables de operación del blanqueo con perborato sódico de pasta de abacá “a la sosa” (temperatura 60-80 °C, tiempo 60-180 min. y concentración del PB 1-5%) sobre las características de la pasta y del papel resultantes, concluyéndose que para obtener las hojas de papel con valores próximos a los óptimos, se ha de operar en una temperatura de 60 °C, durante un tiempo de 180 minutos y con un 5% de concentración del oxidante. Por otro lado si el objetivo es obtener pastas con los máximos valores de viscosidad (1601 m/g) y longitud de ruptura (5948 m.) conviene conducir el blanqueo en una temperatura de 60 °C y con una concentración del PB 1% s.p.s, durante 60 minutos. Bajo estas condiciones se obtiene la blancura del 62,68%, que sólo es un 11,89% menor que el valor máximo obtenido [17, 52].

Si se comparan los procesos que generaron unos valores máximos de blancura, con ácido peracético [17,53,54], perborato sódico [17,52,53] y peróxido de hidrógeno, además de las secuencias que contienen dióxido de cloro, extracción alcalina, ozono, oxígeno, y hidrólisis ácida (DEpD y AOpAZRP) [17,53], el mayor grado de blancura se obtiene para las pastas blanqueadas con la secuencia DED (89,51%, frente al 85,47% con el ácido peracético y el 74,47% para el perborato sódico), partiendo de la pasta con la blancura inicial del 49,42%.

Ambos blanqueos se caracterizan por el elevado rendimiento del proceso siendo el 99,4% para el blanqueo con el perborato sódico y 99% con el ácido peracético.

Sin embargo considerando las condiciones óptimas de las operaciones de blanqueos consideradas he de enfatizar que el ácido peracético proporciona las pastas de mayor valor de blancura 77,45% , longitud de ruptura (6,555m) e índice de estallido (4,97 kN/g) frente al resto de secuencias consideradas. La pérdida del rendimiento es menor de un 1% con la adicional ventaja de operar en una temperatura baja y con un tiempo relativamente corto (55 °C y 30 min., respetivamente), que genera un importante ahorro de los costes del proceso.

IV.3.3.1.2.4. Estudios recientes sobre el blanqueo de pastas con peroxiácidos y peroxosales

Barros et al. [243] han investigado la aptitud del empleo del ácido peracético en la etapa final de distintos blanqueos ECF de pasta kraft de eucalipto, tales como: D(Ep)D/Paa, D_{HT}(Ep)D/Paa, A/D(Ep)D/Paa, D_{HT}/Q(PO)Paa y Z/ED/Paa, en comparación con blanqueos estándar como referencia: (D(Ep)DD, D_{HT}(Ep)DD, A/D(Ep)DD, D_{HT}/Q(PO), Z/EDP, respetivamente); en función de la concentración del peracético (1-5 g. s.p.s.) y del tiempo de operación (30-120min), manteniendo constante la temperatura (75°C) , pH (5) y la consistencia (9%). Las condiciones adecuadas del proceso se han determinado en un tiempo de 120 minutos, temperatura del 75°C y pH 5, independientemente de la carga del peracético (1-5 s.p.s).

En la pasta blanqueada con la secuencia D(Ep)D/Paa se ha logrado la blancura del 89,8% ISO (frente al 88,2 después de secuencias D(Ep)D) en un tiempo de reacción del 120 minutos y una concentración de 1g/s.p.s. La pérdida en la viscosidad de la pasta del 18,5 al 13,1 mPa.s. se atribuye a la presencia del peróxido de hidrógeno en el ácido peracético (aprox. 4% H₂O₂), su descomposición y formación de los radicales libres, lo que podría evitarse usando el Paa destilado.

Además se ha analizado la influencia de la etapa final Paa en la secuencia D_{HT}(Ep)D/Paa sobre el refinado de las pastas en distintos valores de pH (4.0, 6.5, 8.5), El incremento del pH hasta un 8.5, aumentó las valores del grado de refino °SR e índice de tracción, frente al proceso en un medio ácido (pH 4) y al blanqueo de referencia D_{HT}(Ep)D/D). Sin embargo, la opacidad tendía a disminuir con el incremento del pH.

Recientemente, Zhao et al. [246] introdujeron el modelo cinético de la hidrólisis y descomposición espontanea del acido peracético en el medio ácido dentro de un rango de temperatura entre 328 y 368K, introduciendo la constante de la conversión del Paa. Los estudios revelaron que el empleo del quelante DTPA para controlar la descomposición espontanea resultó ser más efectivo en un pH neutro que en uno ácido. De acuerdo con el

modelo introducido, el consumo del Paa a través de la reacción de hidrólisis es predominante en temperaturas menores del 328 K. Además se estudia la cinética de la síntesis e hidrólisis del peracético en una mezcla de ácido acético y peróxido de hidrógeno en presencia de ácido sulfúrico como el catalizador [270].

La sinergia del mecanismo del blanqueo entre el peróxido de hidrógeno y el perborato sódico o el percarbonato sódico ha impulsado las investigaciones de la “activación” del blanqueo con los peroxisales.

De este modo, recientemente, se ha realizado el blanqueo del pasta CTMP de abeto chino (*Cunninghamia lanceolata*) con peróxido de hidrógeno, perborato sódico y con percarbonato sódico activado con el TAED, lo que permitió reducir la temperatura del proceso. Bajo las condiciones óptimas del proceso y aplicando la concentración del 6% de H_2O_2 (o su equivalente) en el blanqueo con el peróxido, perborato y el percarbonato activados con el TAED, se ha obtenido una blancura de 73.1, 70.9, y 69.8% ISO, respectivamente, frente a la blancura inicial de pasta del 43,8% ISO. El blanqueo generó una mejora en las propiedades mecánicas de las hojas resultantes, más concretamente en que el índice de tracción, el índice de desgarro y el índice de estallido se incrementaron en razón del 48- 74%, 19- 32%, y 37- 54%, respectivamente [229]. Las pastas termomecánicas pueden ser eficientemente blanqueadas con el perborato sódico activado con el TAED en el rango de temperatura del 40 al 70°C, siendo la actuación óptima del TAED en la temperatura menor del 60°C [265].

La adición del perborato sódico (0,25% s.p.s) durante el tratamiento con oxígeno de pastas kraft de *Picea Orientalis* L. aumentó la tasa de deslignificación y la selectividad del proceso hasta un 49.8% y 12.67, respectivamente, frente a la deslignificación de un 45.6% y la selectividad de 11.07, en el proceso sin perborato sódico. Asimismo, la adición del Pb (0.25% s.p.s.) y goma de ciruelo (2% s.p.s.), como el protector de los carbohidratos, incrementó la selectividad del proceso hasta 15,53 [266]. Simultáneamente, se ha demostrado que la tasa de deslignificación con oxígeno puede incrementarse hasta un 57.59% en presencia de perborato sódico (1% oxígeno activo), proporcionando así mejores resultados que la adición del peróxido de hidrógeno [271].

V. PARTE EXPERIMENTAL

En este Capítulo se describen los métodos utilizados en la caracterización de las pastas celulósicas obtenidas y hojas de papel fabricadas a partir de las mismas.

Se detallan las instalaciones empleadas en el blanqueo de pastas y formación de hojas de papel, así como diversos aparatos utilizados para el acondicionamiento de pastas y hojas de papel.

Se especifica los procedimientos aplicados en los blanqueos de la pasta cruda, así como en la formación de hojas de papel y sus análisis posteriores.

Se describe el diseño experimental utilizado en algunos estudios, así como el modelo que relacionan las variables dependientes con las independientes.

V.1. MÉTODOS DE ANÁLISIS

En la industria celulósica el análisis químico está ligado íntimamente al proceso general de fabricación. La más importante función de los análisis químicos es la de valorar la composición de las materias primas y de las pastas obtenidas, en relación con sus posibles aplicaciones papeleras posterior.

Los componentes a determinar pueden clasificarse en dos grupos: los constituyentes fundamentales como celulosa, hemicelulosa y lignina, y los minoritarios, como resinas, grasas, ceras, taninos, colorantes, azúcares, sales minerales, etc. [92].

Normalmente los resultados obtenidos no son datos absolutos para una determinada pasta proveniente de una especie vegetal, pues en ella puede variar mucho su composición, debido a las condiciones del proceso de pasteo y/o blanqueo, además del origen de la materia prima: área geográfica, época del año, edad del vegetal, parte del mismo, clima, almacenamiento, etc. Aún así, los resultados de los análisis tienen mucha importancia para la comparación de materiales o para cuando se desean utilizar materias primas de un determinado origen.

Para poder establecer las comparaciones correctamente es necesario indicar las normas o procedimientos utilizados, ya que los resultados pueden variar según el método empleado.

V.1.1. Caracterización de las materias primas

En lo que sigue se describen los métodos de preparación de la muestra y determinación de la humedad, cenizas, solubilidad en agua, extraíbles con etanol-benceno, lignina, holocelulosa y α -celulosa de la pasta.

V.1.1.1. Preparación de las muestras (Norma TAPPI T 257 [274])

Consiste en obtener unas condiciones de tamaño y secado adecuadas, de forma que la muestra sea homogénea.

Tras un secado previo, a temperatura ambiente, la materia prima se somete a una molienda en frío, para evitar alteraciones en los componentes del material. El producto molido se tamiza, eligiendo la fracción comprendida entre 0,25 y 0,40 mm (números 60 y 40 de la serie Tyler). Las partículas mayores de 0,4 mm no son debidamente atacadas por los reactivos y las menores de 0,25 mm pueden ocasionar problemas en la filtración. La fracción adecuada de muestra se deja secar a temperatura ambiente.

V.1.1.2.- Humedad (Norma TAPPI T 257 [274])

Esta determinación es necesaria para poder referir los resultados de los análisis posteriores a muestra seca.

El modo de operar consiste en pesar 2g. aproximadamente de muestra en un pesasustancias e introducirlos en una estufa a $105 \pm 3^{\circ}\text{C}$ durante 24 horas, hasta pesada constante. Generalmente la pérdida de volátiles no es apreciable. En el caso de materias primas con gran cantidad de resinas se ha de reducir la temperatura y secar en estufa de vacío.

V.1.1.3. Cenizas (Norma TAPPI T 211 [274])

El conocimiento del contenido de cenizas es importante cuando la suma de los restantes datos analíticos difiere mucho de 100 y por su repercusión en el proceso de recuperación de lejías o en el de combustión como fuente de calor.

En un crisol se pesan 2g. aproximadamente de muestra y se llevan a una mufla a $575 \pm 25^{\circ}\text{C}$ durante 3 horas, hasta pesada constante. Para evitar los humos se empieza a calentar desde la temperatura ambiente, manteniendo la mufla abierta hasta los 300°C . Temperaturas demasiado bajas dejan residuos carbonosos y demasiado altas provocan volatilización de parte de los componentes.

V.1.1.4. Solubilidad en agua caliente (Norma TAPPI T 257 [274])

El agua caliente solubiliza o aumenta la solubilidad de sales minerales, almidón, proteínas, gomas, taninos, etc. y provoca una hidrólisis de polisacáridos a azúcares.

En el caso de materiales como la paja de cereales facilita el blanqueo posterior de la pasta, al eliminar ciertos materiales; ello economiza el proceso.

Para determinar la solubilidad en agua caliente se pesan 2g. aproximadamente de muestra en un vaso de precipitado añadiendo 100 mL de agua. En baño maría de glicerina se calienta a 100°C durante 3 horas, tapando con vidrio de reloj y agitando esporádicamente. Se filtra con placa del número 2 tarada y se lava con agua caliente, secándose en estufa a 100-105°C durante 24 horas y se pesa. El resultado se expresa en % sobre base seca.

V.1.1.5. Solubilidad en sosa (Norma TAPPI T 212 [274])

El porcentaje de solubilidad en sosa al 1% de la muestra es inversamente proporcional a su rendimiento. En un vaso de precipitado se pesan 2 g aproximadamente de muestra y se añaden 100 mL de sosa al 1%; se tapa con un vidrio de reloj y se calienta en baño maría durante una hora, con agitación esporádica. Se filtra en una placa del número 1 ó 2, lavándose con 50 mL de ácido acético 2 N y con agua caliente. Después se seca durante 24 h en estufa a 100–105°C y se pesa. El resultado se expresa en % sobre base seca.

V.1.1.6. Extraíbles con etanol-benceno (Norma TAPPI T 204 [274])

La extracción de determinadas sustancias no solubles en agua, como resinas, ceras, grasas, aceites, clorofilas, gomas, etc. es necesaria por varias razones. Si no se eliminan resinas, en la cocción y blanqueo pueden precipitar ocasionando manchas en el papel y cerrando las mallas metálicas. También se han de eliminar sustancias que interfieran en otros análisis.

La extracción con etanol-benceno se realiza como sigue: se toma una muestra de 20 g aproximadamente en un cartucho de papel de filtro, previamente pesado, y se introducen en un extractor Soxhlet que se acopla a un matraz erlenmeyer de boca esmerilada y a un refrigerante. Se añade etanol-benceno (1:2) hasta una sifonada y algo más de media. Se realizan extracciones hasta que no se aprecie coloración en el sifón, aunque no debe pasarse de 6 horas. Se retira el disolvente y se deja el extracto hasta que se tenga un pequeño volumen en el matraz, dejándolo un tiempo, a temperatura ambiente, para su evaporación e introduciéndolo en una estufa a 100-105°C hasta punto de caramelo. Como el matraz estaba tarado se pesa una vez frío, obteniéndose por diferencia el contenido de extracto. Después se extiende la muestra y se deja secar a temperatura ambiente. El resultado se expresa en % sobre base seca.

V.1.1.7. Lignina (Norma TAPPI T 222 [274])

El contenido de lignina es importante conocerlo, pues, junto con la holocelulosa, ofrece un dato interesante en el momento de establecer el tratamiento adecuado de deslignificación en la cocción.

Se pesa 1g. aproximadamente de muestra colocándolo en un vaso de precipitado al que se añaden 15 mL de ácido sulfúrico al 72%, agitando esporádicamente durante 2 horas a 12-15°C. Después se trasvasa el contenido del vaso a un matraz, completando el volumen hasta 600 mL con agua. Se hierve a reflujo durante 4 horas. Se filtra en una placa del número 3, previamente tarada, y se lava con agua caliente hasta pH neutro. Se seca en estufa a 100-105°C durante 24 horas, pesándose una vez frío. Los resultados se expresan en % sobre base seca y sin extraer mediante la expresión:

$$\% = \frac{h P_1}{P_2} \quad (5.1)$$

donde h es el peso obtenido en el ensayo, P_1 el % de muestra sin extractos y P_2 el peso de la muestra seca.

V.1.1.8. Holocelulosa (Método de Wise et al. [275])

Se basa en que el dióxido de cloro que se desprende en los sucesivos tratamientos con clorito sódico, ataca y disuelve la lignina, permaneciendo inalterables los hidratos de carbono.

Se pesan 5 g aproximadamente de muestra y se llevan a un erlenmeyer, añadiendo 160 mL de agua. Una vez calentados en baño maría a 75-80°C se añaden 1,5g de clorito sódico y 10 gotas de acético glacial concentrado. Se agita periódicamente y cada hora se añade otra dosis de clorito y acético, hasta 3 tratamientos. Se continúa si no se blanquea. Después se enfría y filtra en una placa del número 2, previamente tarada, a la que se añade un poco de acetona y se lava con agua fría. Se seca en estufa a 100-105°C durante 24 horas y se pesa. Los resultados se expresan en % sobre base seca y sin extraer. Siempre se ha de adicionar el acético antes que el clorito. Para seguir con los análisis de la celulosa (α , β y γ) es preferible no dejar secarse totalmente la muestra.

V.1.1.9. α -Celulosa (Norma TAPPI T203 OS-61 [274])

Se pesan aproximadamente 3g de muestra, colocándolos en un vaso de precipitado al baño maría a 20°C. Se miden 75 mL de sosa al 17,5%, que se añaden de la siguiente forma:

- 15 mL y agitar durante 1 minuto

- 10 mL y agitar durante 45 segundos
- 10 mL y agitar durante 15 segundos

Se deja reposar durante 1 minuto, y se continúa de la siguiente manera:

- 10 mL y agitar durante 2,5 minutos
- A los 2,5 minutos añadir 10 mL
- A los 2,5 minutos añadir 10 mL
- A los 2,5 minutos añadir 10 mL y agitar 2,5 minutos

Después se cubre con un vidrio de reloj y se deja reposar 30 minutos. Se añaden 100 mL de agua y se agita rápida y vigorosamente. Se deja reposar durante 30 minutos y se filtra en placa del número 2 sobre un kitasato limpio; se lava el vaso con 25 mL de sosa al 8,3% y se filtra, durante 5 minutos. Después de lavar 5 veces con porciones de 50 mL de agua (de este filtrado se determinarán la β y α -celulosa), nuevamente se lava con 400 mL de agua sobre otro kitasato. Sin vacío, se llena la placa con ácido acético 2N y se deja 5 minutos, antes de aspirar. Se lava con agua hasta que no dé reacción ácida. Finalmente se seca, enfría y pesa. Expresar el resultado en % sobre materia seca, previa deducción de las cantidades de lignina y cenizas. Durante todo el procedimiento debe mantenerse la disolución de sosa, el agua destilada y el ácido acético a 20°C.

V.1.2. Caracterización de las pastas blanqueadas

En la caracterización de las pastas blanqueadas se sigue el mismo esquema indicado para la materia prima.

Los métodos de análisis se realizan siguiendo las mismas normas indicadas en el caso de la materia prima, excepto para el caso de la determinación de lignina, que se realiza siguiendo la variante de la Norma TAPPI T13-59 [274]. Se pesan 2g aproximadamente de muestra y se llevan a un vaso precipitado añadiendo 40 mL de ácido sulfúrico al 72%, agitándose esporádicamente durante 2 horas a 12-15°C. se trasvasa a una matraz de 2L con 1500 mL de agua y se hierve a reflujo durante 4 horas. Se filtra en una placa del número 3, previamente tarada, continuando como en el caso del análisis de la materia prima.

En el caso de pastas también se han de determinar otros parámetros de interés: rendimiento, índice de kappa, viscosidad y grado de refinado °SR.

V.1.2.1. Rendimiento

El rendimiento representa el porcentaje de materia prima que se transforma durante el proceso de blanqueo o pasteo. Se determina pesando la pasta antes y después del proceso, con referencia a peso seco, según la ecuación.

$$R = (Ps/Pe)100 \quad (5.2.)$$

donde: Ps es peso de la pasta después del proceso en g, Pe es peso de la pasta antes del proceso en g

V.1.2.2. Índice Microkappa (Norma TAPPI um 246 [274])

Tiene por objeto la determinación de la aptitud al blanqueo o grado de deslignificación de las pastas químicas con un contenido bajo en ligninas.

Se define como el número de mL de disolución de permanganato de potasio 0.1 N consumido por gramo de pasta seca, bajo las condiciones especificadas por la norma, corregidos al 50% del consumo de permanganato.

En un vaso de 600 ml se desintegran aproximadamente 2,5 g de pasta seca en 190 ml de agua destilada. El desintegrador se lava con 5 ml de agua destilada que se añaden al vaso de reacción.

En un erlenmeyer de 100 ml se añaden 25 ml de permanganato de potasio $0,1 \pm 0.0005N$ y 25 ml de ácido sulfúrico 4N. La solución se añade a la muestra de ensayo desintegrada, poniendo en marcha el cronómetro. El erlenmeyer se enjuaga con 5 ml de agua destilada, la cual se añade a la mezcla de reacción.

A los 10 minutos, la reacción se para con 5 ml de IK 1 N. Inmediatamente el yodo liberado se valora con tiosulfato de sodio 0,1 N añadiendo solución de almidón cerca del punto final. La temperatura se mide a los 5 minutos de reacción.

El índice de microkappa K viene dado por la expresión:

$$K = \frac{a * d}{m} [1 + 0,013 * (25 - t)] \quad (5.3)$$

donde: a son los mL de permanganato de potasio 0,1 N consumidos por la muestra,

d es un factor de corrección al 50% del consumo de permanganato (viene tabulado en la norma),

m es peso en gramos de la muestra de ensayo al seco absoluto,

t es la temperatura efectiva de la reacción medida a los 5 min. del ensayo.

V.1.2.3. Viscosidad

La viscosidad intrínseca de las pastas se determina en una disolución de cuprietilendiamina, siguiendo la norma UNE 57039-1:1992 [276], con un viscosímetro de Oswald.

En un frasco de disolución de 50 mL se pesan aproximadamente 0,1 g de pasta seca. Se añaden cuatro barritas de cobre y 25 mL de agua destilada. Se tapa el frasco y se agita con un agitador Vibromatic durante 5 minutos. Se para la agitación y se añaden 25 mL de cuprietilendiamina 1N previamente filtrada, expulsando el aire remanente oprimiendo el frasco. Se cierra y se agita durante 15 minutos. Después se introduce el frasco en un baño maría a 25 °C. Cuando está ambientada la muestra se quita el tapón del frasco y la disolución se introduce en un vaso de 50 mL, succionando una porción de esta a través del viscosímetro. Se determina el tiempo de efusión a 25 °C, t . Se realiza un ensayo en blanco mediante una disolución de 25 mL de agua destilada y 25 mL de cuprietilendiamina 1N obteniendo un tiempo t_0 .

El valor de la viscosidad intrínseca η , en mL/g, se define por la expresión:

$$\eta = \eta C / C \quad (5.4.)$$

donde: ηC es valor normalizado en función de la relación entre tiempo de ensayo en blanco t_0 y tiempo del ensayo de la muestra t ; puesto en la tabla proporcionada por la norma UNE 57039-1:1992 [276]; C se determina dividiendo cantidad de gramos secos de muestra por 50 mL.

V.1.2.4. Grado de refinado

Para el grado de refinado de las pastas se utiliza el método del desgote, cuyo principio consiste en hacer desgotar una suspensión fibrosa a través de una torta que se va formando sobre una malla metálica y medir el volumen que rebosa de un cono provisto de un agujero calibrado, que actúa a modo de viscosímetro empírico. En esta memoria se utiliza el aparato denominado Shopper-Riegler, que se describirá más adelante. El grado de refinado se mide en °SR.

La escala SR es una escala a la cual una descarga de 1000 ml corresponde a un grado °SR de cero y una descarga de 0 corresponde a 100 °SR. Cada 10 ml de agua vertida a través del orificio lateral en el vaso graduado representa 1 °SR. Se utiliza la normativa UNE-EN ISO 5267-1:2001 y UNE-EN ISO 5267-1/AC:2002 [276].

V.2. CARACTERIZACIÓN DE LAS HOJAS DE PAPEL

En lo que sigue se describen brevemente los distintos ensayos utilizados para la caracterización de las hojas de ensayo de papel.

V.2.1. Preparación y acondicionamiento de las hojas de papel

Las hojas de papel se fabrican como se indica más adelante, y una vez secas, antes de ser sometidas a los diferentes ensayos de caracterización, acondicionan en una atmósfera con el 50% de humedad relativa y 25°C durante 4 horas. Se siguen las normas UNE-EN ISO 5269 [276].

V.2.2. Gramaje

Se utiliza la norma UNE-EN ISO 536:1997 [276]. Consiste en medir el área de una probeta de papel y su masa. Conocida, por pesada, la masa de la probeta de papel (m) en g y la superficie de la misma (A) en cm^2 , el gramaje viene dado en g/m^2 por la expresión:

$$g = 10.000 \, m/A \quad (5.5.)$$

V.2.3. Índice de tracción, longitud de ruptura y alargamiento

La resistencia a la ruptura por tracción de un papel se define por la longitud de una tira o banda del mismo que, suspendida por uno de sus extremos, se rompe por su propio peso.

Cuando una tira de papel, fijada por un extremo, se somete a un esfuerzo de tracción por el otro, se rompe; la fuerza necesaria para ello se denomina carga de ruptura. Dado que esta carga de ruptura depende del gramaje, es más práctico utilizar el índice de ruptura o de tracción:

$$I_r = \frac{F_r}{a \, G} \quad (5.6.)$$

donde I_r viene en N m/g , F_r es la lectura del dinamómetro en N, "a" la anchura de la probeta de papel en m y G el gramaje en g/m^2 .

Durante el ensayo la tira de papel va sufriendo un alargamiento progresivo, que es máximo en el momento de la ruptura, denominándose entonces alargamiento a la tracción. Se representa en tanto por ciento según:

$$L_r = L_e \, 100/L \quad (5.7.)$$

donde L_e es el alargamiento en mm y L la longitud total de la tira de papel en mm.

Se utiliza un aparato de la firma HT Hounsfield, siguiendo las normas UNE 57054 y UNE-EN ISO 1924-2:2009 [276].

V.2.4. Resistencia al estallido

Cuando un papel se somete a una presión uniforme repartida sobre una parte circular de su superficie, de un diámetro determinado, llega un momento en que por efecto de la presión el papel estalla. La presión máxima a que se produce este hecho es el valor del estallido del papel. Como el estallido depende del gramaje, se utiliza más frecuentemente el índice de estallido, que se define como la relación entre la presión de estallido y el gramaje.

El aparato utilizado lleva un diafragma circular elástico que, por efecto de una presión hidráulica, se va hinchando. Sobre este diafragma se coloca la hoja de papel que se sujeta rígidamente en su periferia, dejando libre la parte central, para que pueda expandirse, combándose, con el diafragma. Se bombea entonces el fluido hidráulico, a velocidad constante, expandiéndose el diafragma hasta que se rompa el papel. La resistencia al estallido del papel es el valor máximo que alcanza la presión hidráulica aplicada.

Se utiliza un aparato de la firma Metrotec siguiendo la norma UNE-EN ISO 2758:2004 [276]. El índice de estallido, I_E , se calcula por la expresión:

$$I_E = E/G \quad (5.8.)$$

donde E es la resistencia al estallido, en kN/m^2 , y G el gramaje, en g/m^2 .

V.2.5. Resistencia al desgarro (Método Elmendorf)

La resistencia al desgarro se define como la fuerza media requerida para continuar, una vez iniciado, el desgarro o rasgado de una hoja de papel.

Para efectuar este ensayo se realiza un corte inicial en la probeta de papel y se desgarra ésta a lo largo de una distancia fija, utilizando un aparato previsto de un péndulo para aplicar la fuerza de desgarro. El trabajo efectuado para desgarrar la probeta viene dado por la pérdida de energía potencial del péndulo. La escala del péndulo está calibrada de forma que indica la fuerza media ejercida (trabajo efectuado dividido por la distancia desgarrada). El papel se ajusta por medio de dos mordazas: una unida al bastidor del aparato y la otra al péndulo.

Se utiliza un aparato de firma Messmer y se sigue la norma UNE-EN 21974:1996 [276].

La resistencia al desgarro se expresa como tal o como índice de desgarro según las expresiones:

$$I_d = 100 F_d/G \quad (5.9.)$$

donde F_d es la resistencia de desgarro en N y G el gramaje en g/m^2 .

V.2.6. Índice de reflectancia (Grado de blancura UNE/ISO)

Para la medida de índice de claridad o blancura de las hojas de papel se utiliza un reflectómetro digital modelo CR-14 whiteness index, Minolta CO. LTD. Japón, calibrado sobre un blanco para el 100% de luz reflejada. Se utiliza un fondo blanco que refleja 94,4%. Se procede de acuerdo con la norma UNE 57062:2003 [276].

V.3. INSTALACIONES EXPERIMENTALES

Con vista a la obtención de pastas celulósicas y hojas de papel correspondientes se han montado y puesto a punto diversas instalaciones y aparatos para el tratamiento, manipulado y acondicionamiento de las pastas, formación de hojas de papel y acondicionamiento de hojas de ensayo de papel para su posterior caracterización física.

V.3.1. Desintegrador de pastas celulósicas

Se utiliza el aparato mod. DI-05 de Metrotec, figura V.1, sujeto rígidamente a las especificaciones indicadas en la norma UNE-EN ISO 5263 [276]. Este aparato se utiliza para la preparación de pastas de papel previamente a sus ensayos o a la formación de hojas de papel. Básicamente es un mezclador de suspensión acuosa de la pasta, pero diseñado adecuadamente para no alterar el estado dimensional de las fibras celulósicas. Consta de un vaso y un eje rotor, de dimensiones estandarizadas según la norma anterior, y un motor que hace girar el rotor adecuadamente. Una muestra de pasta de 30 g secos es introducida en el vaso y se añaden dos litros de agua. Se coloca en la base del equipo firmemente contra los topes y se cierra la sección superior y se selecciona el número de revoluciones deseadas. Una vez desintegrada la muestra de pasta, se puede continuar con el proceso de refinado y/o poder fabricar hojas de papel en un formador de hojas.

V.3.2. Molino refinador de pastas PFI

Se utiliza el aparato molino refinador de laboratorio tipo PFI, mod. NPFI-02 de METROTEC, que responde a las exigencias de la norma UNE-EN ISO 5264-2:2003 [276], figura V.2.

El aparato consta de un recipiente cilíndrico que gira a 720 ± 20 r.p.m. y un molón refinador con 33 cuchillas a 1440 ± 30 r.p.m., ambos en la misma dirección. El molón refinador ejerce una presión contra la pared del recipiente de 3,33 N/mm. La pasta de papel se refina debido a la presión entre la pared del recipiente y las cuchillas del molón.

Se pesa una cantidad determinada de pasta, se desintegra, se filtra y ajusta su consistencia. A continuación la pasta en suspensión acuosa se introduce en el recipiente del refinador PFI y se extiende manualmente en su pared. Se coloca el molón refinador encima del recipiente y el ensayo comienza cuando éste se introduce en el recipiente. Se aplica la presión entre el molón y la pared del recipiente subiendo la palanca que libera el peso que aplicará la presión durante el ensayo. La pasta hace que no haya contacto físico entre las partes metálicas del recipiente y molón. Se procede al ensayo, con el número de revoluciones preseleccionadas. El molón se sitúa en la posición inicial, se extrae la pasta refinada, para medir el grado de refino $^{\circ}\text{SR}$ y proceder a la formación de hojas.

V.3.3. Refinómetro Shopper-Riegler

El aparato tiene por misión medir el grado de refinado de las pastas, siguiendo la norma UNE-EN ISO 5267-1:2001 y UNE-EN ISO 5267-1/AC:2002 [276], figura V.3.

Este aparato consta de una cámara de desgote provista de una tela metálica, un cono de cierre y un embudo dispuesto en un soporte adecuado. Todos los elementos son de material anticorrosivo. La cámara de desgote es cilíndrica con la parte inferior en forma cónica, con un ángulo de 45° . La sección cónica tiene un rebaje donde se apoya el cono de cierre. La tela metálica es de bronce fosforoso y está fijada al cilindro. El embudo tiene un cuerpo cónico superior provisto de un asiento para la cámara de desgote. A este cuerpo cónico sigue otro cilíndrico, con un respiradero en la parte superior para igualar la presión del aire. En el embudo existe una salida lateral de dimensiones estandarizadas según la norma indicada antes, y otra salida en la parte inferior, también estandarizada. El fundamento del método consiste en que un volumen conocido de suspensión de pasta en agua, desgote, a través de la torta de pasta formada durante el ensayo sobre la tela metálica, en el embudo. El filtrado que sale por la salida lateral se recoge en una probeta especial, graduada en unidades $^{\circ}\text{SR}$. Una descarga de un litro corresponde a 0 $^{\circ}\text{SR}$, mientras que una descarga de cero litros corresponde a 100 $^{\circ}\text{SR}$.

V.3.4. Formador de hojas

Se sigue la normativa UNE-EN ISO 5269-1:2005 [276]. El método consiste en preparar hojas de ensayo, en el laboratorio, para proceder, a continuación, a la determinación de las características físicas de la pasta que se ensaya. En primer lugar, se desintegra la muestra de pasta en agua. La hoja se elabora en un formador manual circular ENJO-F-39.71 de Metrotec, sobre una tela metálica cuya luz de malla se corresponde con el Tamiz 0,16 UNE 7-050:1997 [276], bajo succión equivalente a 800 mm de columna de agua. La hoja así

formada se prensa dos veces a una presión de 415 kPa y se deja secar en atmósfera acondicionada. El formador de hojas se muestra en la figura V.4.

El formador de hojas permite la elaboración de muestras de 215 mm de tamaño. Está compuesto, por una tolva superior de metacrilato transparente, abatible para la extracción de hojas, y una tela metálica montada sobre un disco taladrado, que hace de soporte de las hojas. Completa la instalación un sistema de aspiración formando sifón y un depósito para el desagüe. Antes de efectuar los ensayos se ha de comprobar que la tolva esté bien sujeta sobre la tela metálica (para fijar o soltar se hace por medio de unas manillas que lleva la tolva en su parte inferior, haciéndolas girar en un sentido o en otro según convenga), y se cierra la válvula de desagüe hasta que el agua llegue al nivel inferior de la tela metálica. Para formar la hoja se abrirá de golpe la válvula de desagüe efectuando así un perfecto sifón de vacío. El nivel adecuado de vacío del sifón (velocidad de formación de la hoja) se obtendrá abriendo o cerrando la válvula de regulación de la aspiración. La apertura de dicha válvula se puede situar, aparte de cualquier posición intermedia, en cuatro posiciones fijas diferentes por medio de un pasador roscado.

V.3.5. Prensa para hojas

Se utiliza una prensa de la casa comercial Metrotec, Mod. ASP-10 como se muestra en la figura V.5. Es una prensa automática con acondicionamiento neumático para prensado de las hojas de papel obtenidas en el formador de hojas. Este prensado retira la mayor humedad de las hojas de papel obtenidas, como etapa previa al secado final. Para ello se ajusta la presión del ensayo, dependiendo de la superficie de las hojas formadas, mediante el cálculo de la siguiente fórmula:

$$P=p*31416/s \quad (5.10.)$$

Donde: P es la presión de ensayo en kPa (debe ser 400 kPa); p es la presión leída en el manómetro en Bar y s es la superficie de la hoja formada en cm².

V.3.6. Secador de hojas

Para el secado definitivo de las hojas de papel de ensayo, una vez que han sido prensados, se utiliza un juego de placas y aros secadores, como presentes en la figura V.6. Las hojas de papel de ensayo, colocadas sobre las placas, se intercalan entre dos aros, dejándolas a la temperatura ambiente hasta su secado de equilibrio completo.



Figura V.1. Desintegrador de pastas celulósicas



Figura V.2. Molino refinador de pastas PFI

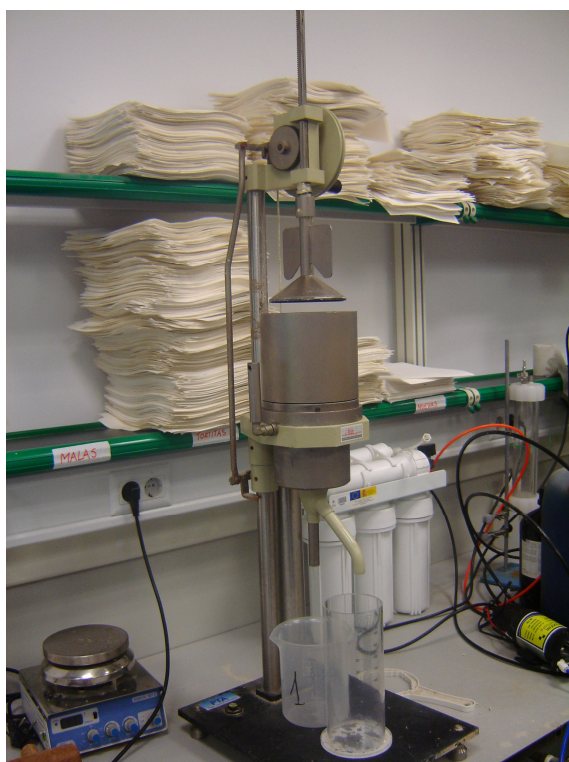


Figura V.3. Refinómetro Shopper-Riegler

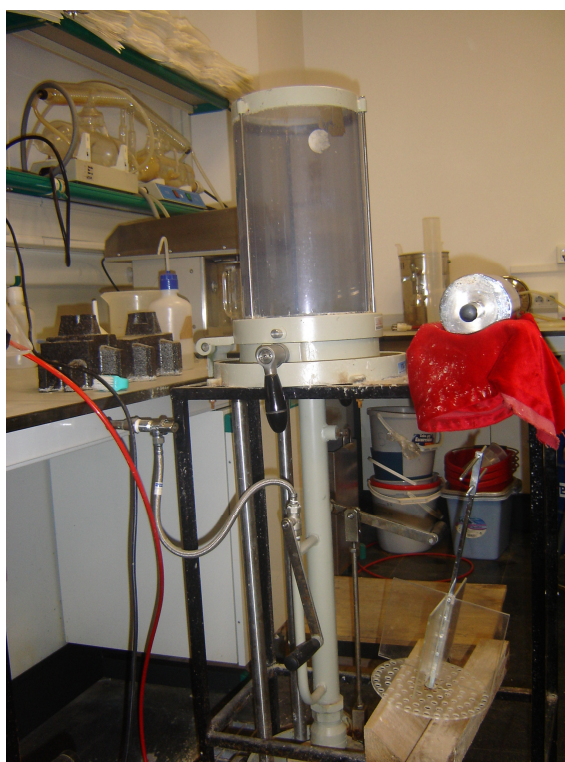


Figura V.4. Formador de hojas



Figura V.5. Prensa para hojas



Figura V.6. Secador de hojas

V.4. PROCEDIMIENTOS

En lo que sigue se describen brevemente los procedimientos empleados para la obtención y blanqueo de pastas celulósicas que presentan el ámbito de este trabajo.

V.4.1. Obtención de las pastas

Con los objetivos marcados en la presente Memoria, las pastas utilizadas en este estudio, se obtuvieron a partir de podas de olivo por el método de pasteo a la etanolamina, y a partir de abacá por el pasteo “a la sosa”.

Las pastas crudas utilizadas en este trabajo, fueron obtenidas en las instalaciones experimentales del Departamento de Ingeniería Química y Química Inorgánica de la Universidad de Córdoba.

Las condiciones de pasteo de podas de olivo fueron las siguientes:

1. Pasta química con Etanolamina 70%,
2. NaOH 1% (s.p.s.),
3. Antraquinona 0,5% (s.p.s.) Provoca estabilización eficiente de carbohidratos y aceleración simultanea de la reacción de deslignificación,
4. Hidromódulo (relación líquido/sólido) = 4,
5. Temperatura 185°C,
6. Tiempo 30 minutos.

Las características de la pasta así obtenida, son:

1. Índice Kappa = 26,59,
2. Viscosidad = 855,9 mL/g,
3. Blancura = 47,68%,
4. Relacion viscosidad/kappa = 32,19.

De mismo modo las condiciones de pasteo de abacá fueron las siguientes:

1. Concentración de sosa 10%,

2. Hidromódulo (relación líquido/sólido) = 6,
3. Temperatura 160 °C,
4. Tiempo 30 minutos.

Las características de la pasta así obtenida, son:

1. Índice de kappa = 22,9,
2. Viscosidad = 1.369 mL/g
3. **Blancura 49,42%**
4. Relación viscosidad/kappa = 59,8.

V.4.2. Blanqueo

Se realizan una serie de blanqueos de pastas con una mezcla de: peróxido de hidrógeno y perborato sódico, peróxido de hidrógeno y ácido peracético, y finalmente perborato sódico y ácido peracético en una sola etapa. La pasta se introduce junto con el jarabe del blanqueo o lejía blanca, en dobles bolsas de plástico, transparentes y resistentes al calor, manteniendo una temperatura determinada constante durante un tiempo concreto, en un baño termostático. Las pastas se mezclan cada 30 minutos, para asegurar la homogénea distribución del jarabe del blanqueo. La lejía blanca está constituida por:

1. Una mezcla de reactivos bloqueantes en concentraciones determinadas por el diseño de experimentos: 1) peróxido de hidrógeno y perborato sódico, 2) peróxido de hidrógeno y ácido peracético, 3) perborato sódico y ácido peracético,
2. Sosa, para ajustar el pH al valor determinado por el diseño de experimentos,
3. Sulfato de magnesio y DTPA en las concentraciones 0,2% y 0,5% sobre pasta seca, respetivamente,
4. Agua hasta ajustar la consistencia a un valor del 10%

Una vez terminado el proceso se extrae la lejía de pasta mediante una placa filtrante, y está se lava para posteriormente secarla y homogenizarla, antes de proceder a su caracterización y formación de hojas de papel de ensayos.

V. 4.3. Refinado de las pastas

Para realizar el proceso de refinado, 30 g secos de pastas se tratan en el desintegrador a 30.000 revoluciones según la normativa UNE-EN ISO 5263:2005 [276]. Una vez desintegrada, la pasta se filtra, se pesa y se coloca en el recipiente del molino PFI, se añade agua hasta los 300 g (consistencia 10%). La pasta en suspensión acuosa se homogeniza y se extiende uniformemente en las paredes del vaso del refinador PFI, siguiendo la normativa UNE-EN ISO 5264-2:2003 [276].

A continuación se procede al ensayo sometiendo la pasta al refinado con el número de revoluciones PFI determinadas por el diseño de experimentos (500, 750, 1000). Una vez terminado el proceso, se extrae la pasta, y se inicia la formación de hojas de ensayo.

V.4.4. Formación de hojas de papel

Para la formación de las hojas, las pastas sin refinar se tratan en el desintegrador a 30.000 revoluciones en una suspensión acuosa de 2 litros (1,5% de consistencia) según la norma UNE-EN ISO 5263:2005 [276]. Una vez terminado el proceso se añade agua necesaria para alcanzar 10 litros de mezcla (0.3% de consistencia). En caso de las pastas refinadas, se las somete a la desintegración a 10.000 revoluciones. Se continúa como en el caso de hojas sin refinar de acuerdo con la normativa UNE-EN ISO 5269-1:2005 [276].

Posteriormente se mide el grado de refino $^{\circ}\text{SR}$ de acuerdo con la normativa UNE-EN ISO 5267-1:2001 y UNE-EN ISO 5267-1/AC:2002 [276] y se determina la cantidad de la mezcla necesaria para obtener una serie de hojas de ensayo de 2.2 g. de peso.

En el formador de hojas se produce una hoja circular húmeda, que se despega de la malla del formador mediante papel de filtro. A continuación la hoja se prensa para eliminar humedad. Finalmente la hoja se lleva al secador hasta alcanzar la humedad de equilibrio correspondiente a la humedad relativa del ambiente. A continuación se procede a una serie de ensayos físico-mecánicos.

V.5. DISEÑO EXPERIMENTAL

A los procesos de blanqueo se han aplicado muchos tipos de modelos con el fin de obtener ecuaciones que permitan estimar la calidad de las pastas en función de las variables del proceso y encontrar las condiciones óptimas de operación. La mayor parte de los modelos estudiados consisten en modelos matemáticos basados en la cinética de la deslignificación, para predecir la extensión de ésta, pero muy pocos consideran el efecto de las variables del proceso sobre la calidad y el rendimiento de las pastas.

Hasta el momento, pocos investigadores han utilizado un diseño factorial que permita el desarrollo de modelos empíricos con varias variables independientes, para examinar la composición química, rendimiento de la pasta, índice kappa, grado de polimerización de las pastas y grado de refinado de diversos vegetales procesados mediante diversos métodos de pasteado de las materias primas o blanqueo de las pastas obtenidas [21,28,54,]. Estos modelos empíricos son preferibles a los teóricos, pues estos últimos son demasiado complejos cuando contienen más de dos variables independientes.

Por estas razones, en el presente trabajo se utiliza un diseño factorial de composición central para estudiar la influencia de las variables de blanqueo (cuyos valores se normalizan entre -1 y +1), sobre las características de las pastas blanqueadas.

El modelo ensayado experimenta con una serie de puntos (experimentos) alrededor de un punto de composición central (experimento central), y con puntos adicionales (experimentos adicionales), para la estimación de los términos cuadráticos de un modelo polinómico. Este diseño satisface los requerimientos generales de que todos los parámetros del modelo matemático pueden ser estimados sin un número excesivo de experimentos [277].

El diseño utilizado está definido por tres parámetros: número de variables, k ; constante p , que toma los valores 0 para $k < 5$ y 1 para $k > 5$; y número de puntos centrales, n_c .

Estos parámetros originan tres grupos de puntos:

- 2^{k-p} puntos que constituyen un diseño factorial
- $2 \cdot k$ puntos axiales
- n_c puntos centrales.

El número total de puntos (experimentos) vendrá dado por la expresión:

$$n = 2^{k-p} + 2 \cdot k + n_c \quad (5.11.)$$

En los casos en que el parámetro p vale 1, se produce una reducción considerable del número de puntos del diseño factorial, sin que se afecte la determinación de los parámetros de primer y segundo órdenes. Ello es posible tomando la relación de definición $x_k = \Gamma_{j=1, k-1} x_i$

(haciendo que los valores normalizados de la k-ésima variable coincidan con el producto de los valores normalizados de las k-1 variables), para los puntos del diseño factorial [278].

Los datos experimentales se ensayan con el siguiente modelo polinómico de segundo orden:

$$Y = a_0 + \sum_{i=1}^n b_i X_{ni} + \sum_{i=1}^n c_i X_{ni}^2 + \sum_{i=1; j=1}^n d_{ij} X_{ni} X_{nj} \quad (i < j) \quad (5.12.)$$

donde:

$$X_n = 2 \frac{X - \bar{X}}{X_{\max.} - X_{\min.}} \quad (5.13.)$$

La variable respuesta o dependiente Y representa las características o propiedades de las pastas blanqueadas (rendimiento, índice kappa, viscosidad, índice de blancura y relación viscosidad/kappa) y hojas de papel resultantes (longitud de ruptura, índice de estallido, índice de desgarro y grado de blancura).

Las variables independientes X_n representan los valores normalizados de las variables del proceso de blanqueo de las pastas (concentraciones de reactivos blanqueantes, temperatura, tiempo, etc).

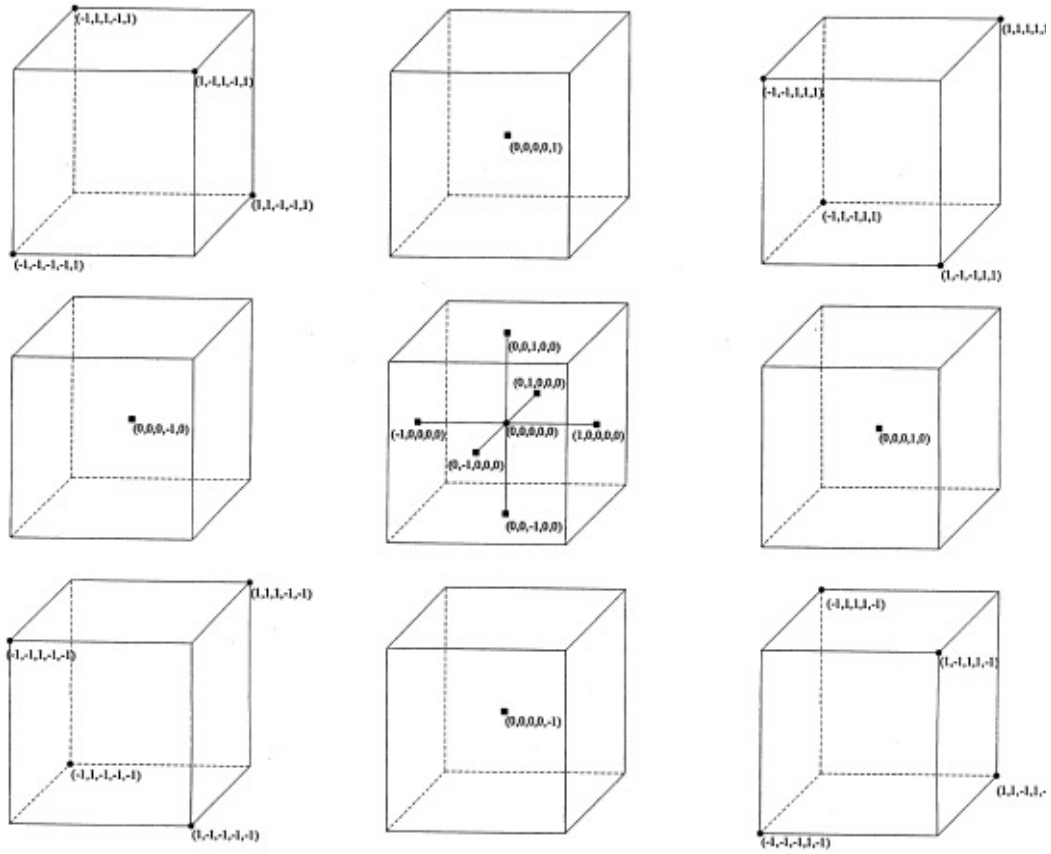
Los coeficientes a_0 , b_i , c_i y d_{ij} son constantes características desconocidas, que se estiman de los datos experimentales.

Las variables independientes se normalizan de -1 a +1 de acuerdo con la ecuación 5.11., con el fin de facilitar la comparación directa de los coeficientes y comprender mejor los efectos de las variables independientes individualmente sobre la variable respuesta. La normalización de las variables independientes también mejora la estimación de los coeficientes de regresión, reduciendo las interrelaciones entre los términos lineales y cuadráticos.

Para el caso de diseños con cinco variables se requieren veintisiete experimentos. En la figura V.7 se representan los experimentos señalados para el caso considerado, un punto en el centro del cubo central, 4 en los centros de los cubos circundantes, 6 en las caras del cubo central y 16 en los vértices de los cubos circundantes.

Utilizando datos experimentales para cada una de las variables dependientes de los procesos de blanqueo, para los distintos experimentos del diseño experimental, y procediendo con ellos a un análisis de regresión múltiple, utilizando el programa BMDP [279], considerando todos los términos de la ecuación 5.12. y eliminando aquellos términos cuyos valores de F de Snedecor sean menores que cuatro, utilizando el método de stepwise

[280], se encuentran ecuaciones que relacionan las distintas variables dependientes con las independientes.



VI. RESULTADOS EXPERIMENTALES Y DISCUSIÓN

En este capítulo de la presente Memoria se exponen y discuten los resultados experimentales obtenidos, siguiendo el esquema que se indica a continuación:

1. Caracterización de abacá y podas de olivo como materias primas utilizadas para la fabricación de pasta y papel.
2. Blanqueo TCF de pasta de abacá “a la sosa” con la mezcla de ácido peracético y perborato sódico en una sola etapa. Caracterización de las pastas y de las hojas de papel resultantes
3. Blanqueo TCF de pasta de abacá “a la sosa” con la mezcla de peróxido de hidrógeno y perborato sódico en una sola etapa. Caracterización de las pastas y de las hojas de papel resultantes.
4. Blanqueo TCF de pasta de abacá “a la sosa” con la mezcla de peróxido de hidrógeno y ácido peracético en una sola etapa. Caracterización de las pastas y de las hojas de papel resultantes.
5. Blanqueo TCF de pasta de de podas de olivo a la etanolamina con la mezcla de peróxido de hidrógeno y ácido peracético en una sola etapa. Caracterización de las pastas y de las hojas de papel resultantes. Caracterización de las lejías residuales del blanqueo.
6. Refinado de las pastas de podas de olivo blanqueadas con la mezcla de peróxido de hidrógeno y ácido peracético. Caracterización de las hojas de papel resultantes.
7. Blanqueo TCF de pasta de podas de olivo a la etanolamina con la mezcla de peróxido de hidrógeno y perborato sódico en una sola etapa. Caracterización de las pastas y de las hojas de papel resultantes. Caracterización de las lejías residuales del blanqueo.
8. Refinado de las pastas de podas de olivo blanqueadas con la mezcla de peróxido de hidrógeno y perborato sódico. Caracterización de las hojas de papel resultantes.
9. Blanqueo TCF de pasta de podas de olivo a la etanolamina con la mezcla de ácido peracético y perborato sódico en una sola etapa. Caracterización de las pastas y de las hojas de papel resultantes. Caracterización de las lejías residuales del blanqueo.

10. Refinado de las pastas de podas de olivo blanqueadas con la mezcla de ácido peracético y perborato sódico. Caracterización de las hojas de papel resultantes.
11. Análisis de las lejías residuales de los blanqueos de pastas de podas de olivo a la etanolamina acerca del contenido de sustancias sólidas en suspensión, sustancias sólidas totales, y sustancias sólidas volátiles.

VI.1. CARACTERIZACIÓN DE LAS MATERIAS PRIMAS

La caracterización de las materias primas para obtener pastas celulósicas tiene gran interés, puesto que el conocimiento de las propiedades de un material puede indicar procedimientos para la obtención, blanqueo y refinado de pastas, en cuanto al proceso más idóneo a seguir y al tipo de pasta de conseguir en función de las características deseadas del producto final.

En la caracterización de pastas provenientes de las materias primas que nos ocupan se determina:

- Humedad,
- Solubilidad en agua caliente,
- Sustancias extraíbles con etanol-benceno,
- Cenizas,
- Holocelulosa,
- α -celulosa,
- Hemicelulosa
- Lignina.

En la tabla VI.1.1., se comparan las propiedades químicas de algunos residuos agrícolas [91], de la materia prima convencional [92] con las obtenidas en la caracterización química de abacá y de podas de olivo, como resultados medios de tres determinaciones.

En cuanto a la composición química de abacá y comparando con la madera conífera y frondosa [92], así como con otros residuos agrícola de gran interés para industria de pasta y papel, tales como paja de trigo, sarmiento de vid, podas de olivo, tallos de sorgo, de girasol, y de algodón [91]; la solubilidad en agua caliente de abacá (5,9%) es superior a la de maderas de coníferas (1,99%) y de frondosas (2,84%), así como, a la de tallos de algodón (3,33%), pero inferior a las de restantes residuos agrícolas considerados. El contenido de extraíbles con etanol-benzeno del abacá (2,45%) es similar al del pino piñonero (2,57%) y supera

moderadamente el de tallos de algodón (1,42%) y eucalipto (1,15%), sin embargo es inferior a los restantes residuos agrícolas considerados.

El contenido de cenizas (1,35%) es superior a los de las maderas de frondosas (0,54%) y al de coníferas (0,57%), similar al de las podas de olivo (1,04%), pero inferior a los de restantes residuos agrícolas. La materia prima analizada presenta elevados tasas del contenido de holocelulosa (87,91%) y α -celulosa (67,85%) comparando con otros materiales considerados. En cuanto al contenido de hemicelulosa (20,06%), su valor es superior al pino piñonero (13,67%), pero inferior a las materias primas restantes consideradas.

Tabla VI.1.1. Propiedades químicas de algunos residuos agrícolas [91,92]

| Análisis [%] | Tipo de residuo agrícola | | | | | | | | |
|--------------|--------------------------|-------------------|-----------------|------------------|-------------------|----------------|--------------|---------------|---------------------|
| | Paja de trigo | Tallos de girasol | Tallos de sorgo | Sarmiento de vid | Tallos de algodón | Podas de olivo | Abacá | Pino piñonero | Eucaliptus globulus |
| SAF | 10,13 | 22,66 | 22,34 | 9,94 | 3,41 | 15,50 | - | | |
| SAC | 12,49 | 22,72 | 21,70 | 11,58 | 3,33 | 17,26 | 5,9 | 1,99 | 2,84 |
| SS1% | 41,49 | 47,81 | 41,64 | 29,25 | 20,34 | 30,04 | - | 8 | 12,4 |
| EB | 4,01 | 4,07 | 7,99 | 4,60 | 1,42 | 12,24 | 2,45 | 2,57 | 1,15 |
| CZ | 6,49 | 7,90 | 4,85 | 2,78 | 2,17 | 1,04 | 1,35 | 0,54 | 0,57 |
| Hol | 76,20 | 71,76 | 65,93 | 74,81 | 72,86 | 69,14 | 87,91 | 69,59 | 80,47 |
| Lig | 17,28 | 13,44 | 15,64 | 23,43 | 21,45 | 17,55 | 10,37 | 26,22 | 19,96 |
| A-cel | 39,72 | 42,10 | 41,50 | 35,61 | 42,26 | 41,09 | 67,85 | 55,92 | 52,79 |
| Hem | 36,48 | 29,66 | 24,43 | 39,20 | 30,60 | 28,05 | 20,06 | 13,67 | 27,68 |

SAF- Solubilidad en agua fría, SAC-Solubilidad en agua caliente, sosa1%-Solubilidad en sosa al 1%, EB-extraíbles etanol-benzeno, CZ-cenizas, Hol-Holocelulosa, Lig-Lignina, α -cel - α -celulosa, Hem-Hemicelulosa

Finalmente el contenido en lignina de abacá (10,37%) es inferior a los de otras materias primas consideradas, siendo los tallos de girasol (13,44%), los que presentan el valor más cercano.

A la vista de la comparación del abacá puede concluirse, que dados los elevados valores para los contenidos de α -celulosa y holocelulosa, y los bajos valores para la lignina, cenizas y extraíbles con etanol-benzeno, esta materia prima se puede valorar como adecuada para la producción de pasta para papel.

En cuanto a la composición química de podas de olivo y comparándola con otros residuos agrícola [91], así como con la madera conífera y frondosa [92], las podas de olivo presentan valores de solubilidad en agua fría (15,5%) y en agua caliente (17,65%) intermedios entre los de paja de trigo (10,13%; 12,49%) y los de tallos de sorgo (22,34%; 21,7%), respetivamente.

Para el caso de la solubilidad en sosa 1%, ésta corresponde al valor intermedio alto (30,04%), estando cercana a la del sarmiento de vid (29,25%), siendo la mayor para los tallos de girasol (47,81%) y la menor para el pino piñonero (8%), por lo que cabe esperar que los rendimientos conseguidos en el pasteado de estos materiales sean el menor y el mayor, respetivamente.

Además al residuo de olivo corresponde el mayor valor del contenido en extraíbles con etanol benceno (12,24%), el menor de cenizas (1,04%) comparando con los residuos agrícolas considerados, sin embargo mayor que en el caso del pino piñonero (0,54%) y eucalipto (0,57%). El contenido en lignina (17,55%) y holocelulosa (69,14%) y hemicelulosa (28,05%) es intermedio dentro de los valores de las materias primas consideradas, siendo similar al de paja de trigo (17,28%) y pino piñonero (69,59%) y eucalipto (27,68%), respetivamente. Al abacá corresponde el mayor valor de contenido en α -celulosa (67,85%) y holocelulosa (87,91%). Las podas de olivo presentan valores similares a los de paja de trigo (39,73%) y tallos de sorgo (41,50%).

En la tabla VI.1.2. [89,44,281], se pueden observar las dimensiones medias de algunas de las fibras de plantas no leñosas comparándolas con las de la madera. Los datos allí contenidos muestran las grandes diferencias existentes entre las características de estas fibras, muchas de las cuales resultan similares a las fibras cortas de maderas duras, mientras que otras son tan largas que hay que acortarlas para que sirvan mejor a la producción de papel.

De la observación de esta tabla se deriva que la longitud de fibra de abacá es menor que la de la fibra de algodón, que la de paja de lino y que la de cáñamo, pero es mayor que la de todas las materias primas restantes. El diámetro de la fibra de abacá es similar al de otras materias primas consideradas, superando el de la de bambú, el de la de esparto, la paja de arroz y el del trigo, siendo menor que el de la fibra de madera blanda y el de la fibra medular de kenaf. De ahí que se pueda deducir que para obtener hojas de papel procedentes de abacá con buenas cualidades de resistencia, no será necesario someter la pasta al refinado. Además, las fibras largas tienden a flocularse, lo que supone una desventaja en cuanto al proceso de refinado.

Por lo que se refiere a la fibra corta de podas de olivo, el valor de su longitud es similar a las de las maderas duras, especialmente a las de eucalipto y también a la de los residuos agrícolas tales como la paja de arroz, el bagazo y los tallos de algodонера, resultando, sin embargo, significativamente menor que el de la fibra larga de abacá. Por lo consiguiente se puede deducir que la pasta de podas de olivo responderá favorablemente al refinado, para mejorar las características mecánicas de las hojas de papel resultantes.

Tabla VI.1.2. Dimensiones medias de varias fibras alternativas en comparación con las dimensiones de fibras de la madera [89,44,281]

| Fibras no leñosas | Longitud media (mm) | Diámetro medio (micras) |
|--|----------------------------|--------------------------------|
| Podas de olivo | 1,03 | x |
| Abacá (cáñamo de Manila) | 6,0 | 24 |
| Bagazo de caña de azúcar (desmedulado) | 1,0-1,5 | 20 |
| Bambú | 2,7-4,0 | 15 |
| Tallos de maíz y sorgo (desmedulado) | 1,0-1,5 | 20 |
| Fibra de algodón | 25 | 20 |
| Tallos de algodón | 0,6-0,8 | 20-30 |
| Crotalaria (cáñamo sun) | 3,7 | 25 |
| Esparto | 1,5 | 12 |
| Paja de lino | 30 | 20 |
| Cáñamo | 20 | 22 |
| Yute | 2,5 | 20 |
| Fibra blanda de kenaf | 2,6 | 20 |
| Fibra medular de kenaf | 0,6 | 30 |
| Carrizo | 1,0-1,8 | 10-20 |
| Paja de arroz | 0,5-1,0 | 8-10 |
| Sisal | 3,0 | 20 |
| Paja de trigo | 1,5 | 15 |
| FIBRAS DE MADERA | | |
| Coníferas de zona templada | 2,7-4,6 | 32-43 |
| Maderas duras de zona templada | 0,7-1,6 | 20-40 |
| Maderas duras tropicales diversas | 0,7-3,0 | 20-40 |
| Eucalipto | 0,7-1,3 | 20-30 |

VI.2. BLANQUEO TCF DE PASTA DE ABACÁ CON DISTINTAS MEZCLAS DE AGENTES DE BLANQUEO EN UNA SOLA ETAPA

En este apartado se procede al estudio de los procesos de blanqueo TCF de pasta de abacá “a la sosa”, utilizando como agentes de blanqueo una mezcla de peróxido de hidrógeno y perborato sódico, una mezcla de peróxido de hidrógeno y ácido peracético, y una mezcla de perborato sódico y ácido peracético.

Teniendo en cuenta la amplia versatilidad y uso del peróxido de hidrógeno en la industria papelera moderna, y especialmente en los blanqueos TCF, con el objetivo de encontrar las condiciones óptimas de operación, hemos decidido estudiar el efecto sinérgico de ese oxidante en la mezcla con ácido peracético o perborato sódico en una sola etapa, comparando los resultados con las pastas blanqueadas con la mezcla de perborato sódico y ácido peracético así como con las hojas de papel obtenidas de ellas.

A pesar de que se haya investigado el blanqueo de abacá “a la sosa” con las secuencias totalmente libres de cloro (TCF) [17,52,53,54], así como el blanqueo ECF [17,53], no hemos encontrado referencia alguna dedicada al blanqueo de pasta de abacá “a la sosa”, con la mezcla de ácido peracético y perborato sódico, la mezcla de ácido peracético y peróxido de hidrógeno y la de perborato sódico y peróxido de hidrógeno en una sola etapa. De ahí que las condiciones de blanqueo hayan sido elegidas tras unas experiencias previas con el blanqueo de pasta de abacá y considerando las variables de operación empleadas en los trabajos previamente realizados sobre blanqueos de materias primas alternativas a la convencional que, por otro lado, emplearon un diseño factorial de experimentos similar al utilizado en la presente Memoria [17,33,181,237].

Para el estudio realizado, en todos los casos considerados se ha utilizado la pasta de abacá “a la sosa” obtenida bajo las siguientes condiciones: temperatura 160°C, tiempo 30 min., 10% de sosa y hidromódulo 6. Las características de las pastas así obtenidas son: Índice de kappa = 22,9, Viscosidad = 1.369 mL/g, Blancura = 49,42% y Relación viscosidad/kappa = 59,8.

Con el objetivo de comparar los resultados obtenidos después de los estudios realizados hemos mantenido constante el intervalo de valores independientes de operaciones: temperatura (55-85°C), tiempo (30-120 min), pH (9-11), concentración de peróxido de hidrógeno (0,5-1,5% s.p.s), concentración de perborato sódico (1-5% s.p.s); concentración de ácido peracético (0,5-3,5% s.p.s)

Asimismo, en todos los blanqueos de pasta de abacá “a la sosa” realizados, la consistencia de pasta fue del 10%, el pH inicial se ajustó con el hidróxido sódico (1,8%) y se adicionó DTPA al 0,5% y MgSO_4 al 0,2%.

Para el estudio de la influencia de las variables del proceso de blanqueo sobre las características de las pastas blanqueadas y de las propiedades de las hojas de papel obtenidas hemos utilizado un diseño factorial de experimentos de composición central, previamente analizado en el apartado IV.5. El total de experimentos requeridos para las cinco variables independientes consideradas (temperatura, tiempo de blanqueo, pH, concentración de agente de blanqueo 1, concentración de agente de blanqueo 2) es de veintisiete.

En los ensayos realizados se determina distintas propiedades fisicoquímicas de las pastas blanqueadas y de las hojas de papel resultantes, detalladas en los siguientes apartados.

VI.2.1. Blanqueo TCF de pasta de abacá con mezcla de peróxido de hidrógeno y ácido peracético en una sola etapa

En este apartado se procede al estudio de un proceso de blanqueo TCF de pasta de abacá “a la sosa” previamente caracterizada, utilizando como agente de blanqueo una mezcla de peróxido de hidrógeno y ácido peracético.

Los valores considerados para las variables independientes de operación elegidas (temperatura, tiempo de proceso, pH, concentración de peróxido de hidrógeno y concentración de ácido peracético), para los veintisiete experimentos que requiere el diseño factorial de experimentos seguido, se presentan en la tabla VI.2.1. La temperatura osciló entre 55 y 85 °C, el tiempo entre 30 y 120 min., el pH entre 9 y 11, la concentración de peróxido de hidrógeno entre 0,5 y 1,5% sobre pasta seca, y la concentración de ácido peracético entre 0,5 y 3,5% sobre pasta seca.

Estos valores corresponden a los valores normalizados que se presentan en la tabla VI.2.2.

Los resultados obtenidos para las variables que caracterizan a las pastas celulósicas blanqueadas (grado de refino, índice kappa, viscosidad, blancura, equivalentes de consumo de reactivo de blanqueo) y a las propiedades de las hojas de papel resultantes (índice de desgarrar, índice de estallido, alargamiento y longitud de ruptura) para cada uno de los experimentos anteriores, se presentan en la tabla VI.2.3.

Para el estudio de la influencia de las variables del proceso de blanqueo de pasta de abacá “a la sosa” con peróxido de hidrógeno y ácido peracético (temperatura, tiempo, pH y concentración de reactivos) sobre las variables que caracterizan a las pastas blanqueadas, se aplica el análisis de regresión múltiple, tal y como se ha explicado con anterioridad en el Capítulo V (epígrafe V.5), considerando como variables independientes las cinco variables de operación de la tabla VI.2.1. Esas mismas variables al cuadrado y sus interacciones dos a dos, a la vez que se aplica los datos experimentales de las variables dependientes de la tabla VI.2.3.

Los valores estimados mediante las ecuaciones anteriores reproducen los resultados experimentales de las distintas variables dependientes consideradas para las pastas en la mayoría de los casos con errores menores del 10%.

La selección de los términos estadísticamente significativos del modelo polinómico utilizado se realiza con el criterio de poseer un valor de F (de Snedecor) mayor de 4 y un nivel significación “p” asociado al t-Student. Se tiene en cuenta que los intervalos de confianza al 95% para los coeficientes de cada variable o parámetro constante de los modelos, no incluyan al cero.

Tabla VI.2.1. Valores de las variables de operación utilizados en el diseño de experimentos empleado en el blanqueo de las pastas

| ENSAYO | Te (°C) | ti (min) | pH | P (%) | PA (%) |
|--------|---------|----------|----|-------|--------|
| 1 | 85 | 120 | 11 | 1,5 | 3,5 |
| 2 | 85 | 120 | 11 | 0,5 | 0,5 |
| 3 | 85 | 120 | 9 | 1,5 | 0,5 |
| 4 | 85 | 120 | 9 | 0,5 | 3,5 |
| 5 | 85 | 30 | 11 | 1,5 | 0,5 |
| 6 | 85 | 30 | 11 | 0,5 | 3,5 |
| 7 | 85 | 30 | 9 | 1,5 | 3,5 |
| 8 | 85 | 30 | 9 | 0,5 | 0,5 |
| 9 | 70 | 120 | 11 | 1,5 | 0,5 |
| 10 | 70 | 120 | 11 | 0,5 | 3,5 |
| 11 | 70 | 120 | 9 | 1,5 | 3,5 |
| 12 | 70 | 120 | 9 | 0,5 | 0,5 |
| 13 | 70 | 30 | 11 | 1,5 | 3,5 |
| 14 | 70 | 30 | 11 | 0,5 | 0,5 |
| 15 | 70 | 30 | 9 | 1,5 | 0,5 |
| 16 | 70 | 30 | 9 | 0,5 | 3,5 |
| 17 | 85 | 75 | 10 | 1 | 2 |
| 18 | 70 | 75 | 10 | 1 | 2 |
| 19 | 55 | 120 | 10 | 1 | 2 |
| 20 | 55 | 30 | 10 | 1 | 2 |
| 21 | 55 | 75 | 11 | 1 | 2 |
| 22 | 55 | 75 | 9 | 1 | 2 |
| 23 | 55 | 75 | 10 | 1,5 | 2 |
| 24 | 55 | 75 | 10 | 0,5 | 2 |
| 25 | 55 | 75 | 10 | 1 | 3,5 |
| 26 | 55 | 75 | 10 | 1 | 0,5 |
| 27 | 55 | 75 | 10 | 1 | 2 |

Te: Temperatura de trabajo; ti: Tiempo de operación; pH: pH fijado; P: Porcentaje de perborato sódico respecto a peso de pasta seca; PA: Porcentaje de peróxido de hidrógeno respecto a peso de pasta seca.

Tabla VI.2.2. Valores normalizados de las variables de operación utilizadas en el diseño de experimentos empleado en el blanqueo de las pastas

| ENSAYO | X_{Te} | X_{ti} | X_{pH} | X_P | X_{PA} |
|--------|----------|----------|----------|-------|----------|
| 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| 2 | 1 | 1 | 1 | -1 | -1 |
| 3 | 1 | 1 | -1 | 1 | -1 |
| 4 | 1 | 1 | -1 | -1 | 1 |
| 5 | 1 | -1 | 1 | 1 | -1 |
| 6 | 1 | -1 | 1 | -1 | 1 |
| 7 | 1 | -1 | -1 | 1 | 1 |
| 8 | 1 | -1 | -1 | -1 | -1 |
| 9 | -1 | 1 | 1 | 1 | -1 |
| 10 | -1 | 1 | 1 | -1 | 1 |
| 11 | -1 | 1 | -1 | 1 | 1 |
| 12 | -1 | 1 | -1 | -1 | -1 |
| 13 | -1 | -1 | 1 | 1 | 1 |
| 14 | -1 | -1 | 1 | -1 | -1 |
| 15 | -1 | -1 | -1 | 1 | -1 |
| 16 | -1 | -1 | -1 | -1 | 1 |
| 17 | 1 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 18 | -1 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 19 | 0 | 1 | 0 | 0 | 0 |
| 20 | 0 | -1 | 0 | 0 | 0 |
| 21 | 0 | 0 | 1 | 0 | 0 |
| 22 | 0 | 0 | -1 | 0 | 0 |
| 23 | 0 | 0 | 0 | 1 | 0 |
| 24 | 0 | 0 | 0 | -1 | 0 |
| 25 | 0 | 0 | 0 | 0 | 1 |
| 26 | 0 | 0 | 0 | 0 | -1 |
| 27 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |

X_{Te} : Temperatura de trabajo normalizada; X_{ti} : Tiempo de trabajo normalizado; X_{pH} : pH de trabajo normalizado; X_P : Concentración de perborato de hidrógeno normalizada; X_{PA} : Concentración de peracético normalizada

Tabla VI.2.3. Valores experimentales de las propiedades de las pastas blanqueadas y de las hojas de papel resultantes

| E. | VIS | IK | SR | ID | AL | LR | IE | ER _c P _s | RcRi | IB |
|----|------|------|------|------|------|--------|------|--------------------------------|-------|------|
| 1 | 481 | 6,00 | 29,0 | 14,9 | 5,69 | 3647,6 | 3,04 | 4,52 | 90,33 | 86,3 |
| 2 | 1661 | 8,97 | 25,3 | 18,0 | 6,18 | 4016,5 | 3,25 | 0,40 | 53,69 | 76,5 |
| 3 | 1567 | 9,31 | 23,8 | 18,8 | 5,23 | 3841,3 | 3,51 | 0,54 | 30,73 | 75,3 |
| 4 | 1054 | 7,53 | 23,8 | 16,3 | 4,77 | 3385,4 | 3,19 | 0,57 | 14,13 | 82,0 |
| 5 | 1585 | 8,94 | 24,5 | 18,4 | 5,64 | 4001,1 | 3,70 | 1,68 | 95,80 | 76,0 |
| 6 | 1400 | 7,42 | 27,3 | 18,9 | 5,65 | 4350,4 | 3,38 | 1,24 | 31,12 | 79,9 |
| 7 | 1498 | 7,61 | 25,8 | 17,2 | 5,13 | 4115,9 | 3,42 | 1,30 | 26,04 | 80,5 |
| 8 | 1618 | 9,08 | 27,0 | 18,2 | 5,20 | 4505,5 | 3,36 | 0,17 | 22,45 | 70,7 |
| 9 | 1583 | 8,73 | 27,3 | 18,1 | 4,93 | 4256,5 | 3,37 | 0,78 | 44,37 | 76,2 |
| 10 | 1427 | 6,75 | 27,8 | 18,2 | 4,53 | 4275,9 | 3,54 | 2,19 | 54,85 | 81,7 |
| 11 | 1610 | 6,90 | 25,3 | 17,8 | 5,87 | 4375,0 | 3,54 | 1,31 | 26,29 | 81,1 |
| 12 | 1591 | 9,54 | 24,3 | 19,6 | 5,38 | 4116,8 | 3,24 | 0,30 | 39,59 | 71,0 |
| 13 | 1564 | 8,76 | 27,5 | 18,9 | 5,11 | 4552,0 | 3,57 | 3,46 | 69,12 | 78,4 |
| 14 | 1603 | 9,32 | 25,8 | 17,1 | 4,29 | 4102,6 | 3,72 | 0,30 | 40,46 | 71,8 |
| 15 | 1591 | 8,86 | 23,5 | 17,3 | 4,53 | 4009,8 | 3,44 | 0,57 | 32,31 | 69,7 |
| 16 | 1586 | 8,20 | 25,5 | 16,3 | 4,71 | 4425,1 | 3,56 | 0,63 | 15,74 | 75,5 |
| 17 | 1470 | 8,17 | 24,8 | 17,1 | 4,34 | 4169,4 | 3,43 | 0,62 | 22,65 | 78,5 |
| 18 | 1583 | 9,18 | 24,0 | 17,4 | 3,92 | 4088,2 | 3,40 | 0,11 | 3,93 | 74,6 |
| 19 | 1571 | 7,75 | 24,8 | 17,0 | 5,17 | 4375,9 | 3,51 | 0,29 | 10,72 | 77,0 |
| 20 | 1589 | 9,38 | 24,3 | 17,6 | 4,95 | 4478,2 | 3,43 | 0,22 | 8,05 | 73,6 |
| 21 | 1469 | 7,98 | 25,8 | 17,2 | 4,97 | 4643,3 | 3,83 | 1,13 | 41,00 | 80,2 |
| 22 | 1686 | 8,55 | 25,5 | 16,6 | 4,63 | 4499,4 | 3,68 | 0,34 | 12,27 | 77,4 |
| 23 | 1553 | 8,83 | 25,8 | 17,5 | 4,90 | 4437,3 | 3,71 | 0,16 | 5,05 | 76,7 |
| 24 | 1559 | 8,65 | 24,0 | 17,6 | 4,84 | 4399,1 | 3,44 | 0,06 | 2,86 | 76,3 |
| 25 | 1549 | 7,67 | 24,8 | 16,4 | 5,37 | 4177,3 | 3,44 | 0,21 | 4,76 | 78,3 |
| 26 | 1610 | 9,43 | 25,0 | 17,4 | 5,25 | 4153,7 | 3,29 | 0,39 | 30,94 | 71,8 |
| 27 | 1539 | 8,45 | 24,8 | 17,1 | 4,77 | 4349,0 | 3,55 | 0,59 | 21,41 | 77,4 |

VIS viscosidad (mL/g), IK :índice kappa, SR: grado de refino (°SR) , ID: índice de desgarro (mNm²/g), AL: alargamiento (%), LR: longitud de ruptura (m), IE: índice de estallido (kN/g), mRcPs: mili equivalente de reactivo consumido por pasta seca (meq/g), ERcRi: equivalente de reactivo consumido frente al reactivo inicial (%), IB: índice de blancura (%)

VI.2.1.1. Características de las pastas celulósicas blanqueadas

Al ajustar los datos experimentales de la tabla VI.2.3., a un modelo polinómico de segundo grado mediante un programa de regresión múltiple, para las distintas variables dependientes, las ecuaciones relacionadas con las propiedades de las pastas son las siguientes:

$$\begin{aligned}
 \text{VIS} &= 1.569.3410 - 100.3203X_{Te} - 82.6531X_{ti} - 57.0895X_{pH} - 124.4159X_{PA} - 98.7462X_{Te}^2 - 75.3407X_{Te}X_{ti} - 46.3963X_{Te}X_P - 113.5197X_{Te}X_{PA} - 92.5437X_{ti}X_{PA} - 80.8612X_{pH}X_P - 58.6797X_{pH}X_{PA} & 6.1 \\
 \text{IK} &= 8.6111 - 0.1792X_{Te} - 0.3384X_{ti} - 0.8521X_{PA} - 0.3638X_{pH}^2 - 0.2194X_{ti}X_{pH} - 0.3236X_{ti}X_{PA} & 6.2 \\
 \text{IB} &= 76.4948 + 1.4277X_{Te} + 1.7134X_{ti} + 1.3249X_{pH} + 0.8343X_P + 3.5901X_{PA} - 0.9058X_{ti}^2 + 2.6167X_{pH}^2 - 1.1983X_{PA}^2 + 0.3694X_{ti}X_{PA} - 0.4049X_{pH}X_{PA} & 6.3 \\
 \text{SR} &= 24.6667 + 0.8750X_{pH} + 0.5694X_{PA} + 1.1250X_{pH}^2 + 0.5625X_{ti}X_{pH} + 0.5313X_{ti}X_P + 0.4375X_{pH}X_{PA} + 0.4063X_PX_{PA} & 6.4 \\
 \text{RcPs} &= 0.2962 + 0.5545X_{pH} + 0.4689X_P + 0.5734X_{PA} + 0.8935X_{pH}^2 + 0.2638X_{pH}X_P + 0.3756X_{pH}X_{PA} & 6.5 \\
 \text{ERcRi} &= 9.5869 + 16.7330X_{pH} + 8.0634X_P + 20.8320X_{pH}^2 + 12.0472X_{PA}^2 + 5.1702X_{Te}X_{pH} + 6.2534X_{Te}X_P - 5.2530X_{ti}X_P + 6.0021X_{pH}X_P & 6.6
 \end{aligned}$$

Donde VIS representa la viscosidad (mL/g), IK :el índice kappa, SR: el grado de refino (°SR) IB: el índice de blancura (%), mRcPs: mili equivalente de reactivo consumido por pasta seca (meq/g), ERcRi: el equivalente de reactivo consumido frente al reactivo inicial (%),. X_{Te} la temperatura normalizada, X_{ti} el tiempo de proceso normalizado, X_{pH} el pH normalizado, X_P la concentración de ácido peracético normalizada y X_P la concentración de peróxido de hidrógeno normalizada.

El modelo ensayado proporciona un buen ajuste de los datos experimentales al modelo polinómico considerado. Los valores de R-múltiple, R^2 de las ecuaciones 6. 1 a 6.10., así como los valores mayores de p y los menores de la t de Student para los términos de las citadas ecuaciones se presentan en la tabla VI.2.4.

Tabla VI.2.4. Valores de parámetros estadísticos para las ecuaciones que relacionan las variables dependientes de las pastas blanqueadas con las variables de operación

| Variable dependiente | Parámetros estadísticos | | | | |
|----------------------|-------------------------|--------|----------------|---------|--------|
| | F de Snedecor | P < | T de Student > | R mult. | R^2 |
| VIS | 16,2999 | 0,0477 | 2,1600 | 0,9606 | 0,9228 |
| IK | 23,0774 | 0,0532 | 2,0600 | 0,9348 | 0,8738 |
| SR | 13,36 | 0,0262 | 2,4100 | 0,9117 | 0,8312 |
| IB | 132,0946 | 0,0151 | 2,7200 | 0,9940 | 0,9806 |
| RcPs | 16,7828 | 0,0413 | 2,1800 | 0,9134 | 0,8343 |
| ERcRi | 16,2775 | 0,0595 | 2,0100 | 0,9373 | 0,8786 |

Para determinar qué valores de las variables independientes proporcionan resultados óptimos de las variables dependientes de las pastas (viscosidad, índice kappa, grado de refino, blancura, mili equivalentes de consumo de reactivos empleados, se ha aplicado la programación no lineal múltiple [290] siguiendo el método de More y Toraldo [291].

En la tabla VI.2.5. se muestran los valores óptimos y los correspondientes valores requeridos para las variables independientes, encontrados al utilizar la programación no lineal múltiple, mediante el método de More y Toraldo señalado antes.

Tabla VI.2.5. Valores de las variables de operación en el blanqueo, para obtener valores óptimos para las variables dependientes relacionadas con las pastas blanqueadas

| Variable dependiente | Valor óptimo de la variable dependiente (máximo o mínimo*) | Valores normalizados de las variables independientes para obtener valores óptimos de las variables dependientes | | | | |
|----------------------|--|---|----------|----------|-------|----------|
| | | X_{Te} | X_{ti} | X_{pH} | X_P | X_{PA} |
| VIS | 1903 | -0,94 | -1 | -1 | 1 | 1 |
| IK* | 6,33 | 1 | 1 | 1 | | 1 |
| SR* | 23,15 | | -1 | 0,06 | 1 | -1 |
| IB | 85,86 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| RcPs* | -0,75 | | | 0,05 | -1 | -1 |
| ERcRi | 89,94 | 1 | -1 | 1 | 1 | -1 |

Tabla VI.2.6. Valores de las variaciones máximas de las variables dependientes al cambiar una variable de operación manteniendo los restantes en sus valores óptimos, expresados como porcentaje de desviación respecto al óptimo

| Variable dependiente | Valores normalizados de las variables independientes para obtener las desviaciones máxima de las variables dependientes respecto al óptimo, al variar una variable de operación manteniendo las restantes en sus valores óptimos | | | | |
|----------------------|--|--------|--------|--------|--------|
| | Te | ti | pH | P | PA |
| VIS | 19,45% | 11,00% | 20,66% | 13,06% | 4,26% |
| IK | 5,66% | 27,83% | 5,74% | 0,00% | 26,90% |
| SR | 0% | 4,86% | 6,63% | 3,51% | 8,64% |
| IBH | 3,33% | 4,85% | 4,21% | 1,94% | 7,42% |
| ERcRi | 25,40% | 11,68% | 64,58% | 45,18% | 13,39% |

Los valores de las oscilaciones de las variables dependientes al alterar las variables de operación se pueden obtener de las ecuaciones 6.1. a 6.6., en el intervalo considerado para las variables independientes, al ir cambiando cada una de las variables independientes y

manteniendo las restantes en sus valores óptimos. Así, en la tabla VI.2.6., se presentan los valores de los porcentajes de desviación máximas respecto a sus valores óptimos calculados para las variables dependientes consideradas. De este modo se puede determinar qué variables independientes influyen en mayor o menor medida sobre las variables dependientes consideradas.

De la observación de la tabla VI.2.6. y de las ecuaciones 6.1 a 6.6., de modo general, se puede concluir que, dentro de los rangos de las condiciones del blanqueo considerados, la concentración de peróxido de hidrógeno es la variable menos influyentes sobre los valores de las variables dependientes estudiadas. Mientras que, la concentración de peracético es la variable claramente más influyente sobre la blancura (7,42%) y el grado de refino (8,64%) de las pastas, siendo la temperatura (19,45%) y el pH (20,66%), las que repercuten en la mayor medida sobre el valor de la viscosidad.

La limitada influencia del peróxido de hidrógeno en el proceso de blanqueo, especialmente sobre el índice kappa (0,00%) y la blancura (1,94%), se debe probablemente a la superior acción oxidante del ácido peracético. Uno de los productos de descomposición de ácido peracético en los rangos del pH empleados, es el peróxido de hidrógeno que altera el equilibrio regulador de la mezcla, lo que provoca que el contenido inicial de peróxido de hidrógeno en la lejía blanca tenga menor repercusión sobre el proceso de blanqueo de las pastas.

De acuerdo con el análisis aplicado, el rendimiento de las pastas oscila entre 93 y 105%, por lo consiguiente el valor de esta variable dependiente se considera constante.

VISCOSIDAD

Los valores de la viscosidad de las pastas de abacá “a la sosa” blanqueadas con la mezcla de ácido peracético y peróxido de hidrógeno en una sola etapa, calculados mediante la ecuación 6.1., en la mayoría de los casos reproducen los resultados experimentales con errores menores del 10%, tal y como se muestra en la figura VI.2.1.

De la observación de la tabla VI.2.5. y de la ecuación 6.1. se puede concluir que la máxima viscosidad de 1903 mL/g, se alcanza operando con valores altos de la concentración de peróxido y peracético y valores bajos de otras variables de operación consideradas, siendo el pH (20,66%) y la temperatura (19,45%) las variable más influyentes, tal y como se puede observar en la figura VI.2.2.

De ahí que, el análisis de la ecuación de viscosidad (Ec. 6.1.) confirme las interacciones significativas entre temperatura y tiempo, temperatura y concentración de peracético, temperatura y concentración de peróxido, además de las interacciones entre el pH y la concentración de peracético, y el pH y la concentración del peróxido. Las figuras VI.2.2 – VI.2.8., visualizan la oscilación del valor de la viscosidad en función de las interacciones entre

las mencionadas variables independientes, manteniendo los variables restantes en sus valores bajos (-1), altos (1), medios (0) y óptimos.

De ahí que, podamos observar que el valor de la viscosidad disminuye a medida que aumentan la temperatura, el tiempo, y el pH de la operación.

Dependiendo del conjunto de los valores independientes del proceso empleados, tanto el valor mínimo, como el máximo de la viscosidad se obtienen para los valores altos de las concentraciones de agentes de blanqueo utilizados.

Sin embargo, si se opera con valores bajos de concentración de ambos agentes de blanqueo, manteniendo las otras variables en sus valores óptimos (-0,94 para la temperatura, -1 para el tiempo, -1 para el pH), el valor de la viscosidad disminuye un 27% respecto a su óptimo.

ÍNDICE KAPPA

Los valores calculados del índice kappa de las pastas de abacá “a la sosa” blanqueadas con la mezcla de ácido peracético y peróxido de hidrógeno en una sola etapa, calculados mediante la ecuación 6.2., en la mayoría de los casos, reproducen los resultados experimentales con errores menores del 10%., tal y como se muestra en la figura VI.2.9.

De acuerdo con la tabla VI.2.5. y con la ecuación 6.2., se observa que para obtener el mínimo índice kappa (6,33), las condiciones de trabajo deben ser más energéticas, empleando los valores elevados de operación (1), para todas variables independientes consideradas. De acuerdo con la ecuación 6.2., y con la tabla VI.2.6., la concentración de peróxido no influye sobre esta variable, siendo la concentración de peracético (26,9%) y el tiempo del proceso (27,83%), las variables más influyentes.

El análisis de la ecuación confirma las interacciones entre el tiempo y pH de la operación, y el tiempo y la concentración de peracético, además del pH al cuadrado. Estas interacciones se puede observar en las figuras VI.2.10 – VI.2.11., manteniendo los variables restantes en sus valores bajos (-1), medios (0) y óptimos (1). De ahí que, se pueda concluir que el valor de índice kappa disminuye en los valores altos (1) o bajos (-1) de pH, y a medida que aumenta el tiempo de operación y concentración de ácido peracético. Asimismo, se puede concluir que la variación del valor de índice kappa es más sensible a los cambios del tiempo de operación y de la concentración de peracético, siendo menor para los cambios del pH y de la temperatura.

Asimismo, en la figura VI.2.12., se puede observar la modificación del valor de índice kappa en función de la temperatura de operación, manteniendo las otras variables en sus valores óptimos. El valor del índice kappa disminuye con el aumento de la temperatura de operación, aunque como se puede observar en la tabla VI.2.6., la influencia de esta variable de operación es menor.

De lo establecido arriba, se deduce que si se opera con una baja temperatura de operación, manteniendo las restantes variables en sus valores óptimos, el índice kappa aumenta un 6%, respecto al valor óptimo.

BLANCURA

Los valores calculados del grado de refino de abacá “a la sosa” blanqueadas con la mezcla de ácido peracético y peróxido de hidrógeno en una sola etapa, calculados mediante la ecuación 6.3., reproducen los resultados experimentales con errores menores del 2%, tal y como se muestra en la figura VI.2.13.

El máximo grado de blancura es de 85,9%, y el mínimo de 66,9%. Para conseguir el valor de blancura más deseado, de forma similar que para el índice kappa, las condiciones de trabajo deben ser más energéticas, empleando los valores elevados de operación (1), para todas variables independientes consideradas.

En cuanto a la blancura de las pastas, de acuerdo con la ecuación 6.3., se observa interacciones entre concentración del peracético y tiempo de la operación, y concentración del peracético y el pH del proceso además de sus valores al cuadrado. Basándose en la figura VI.2.14., se puede analizar la subida del valor de blancura con el aumento de la concentración del ácido peracético y del tiempo de proceso, manteniendo los variables restantes en sus valores bajos (-1), medios (0) y óptimos (1). Se comprueba que el valor de blancura es susceptible de disminución de la concentración de peracético (7,42%). Si se mantiene las otras variables en sus valores óptimos, y sin embargo, trabaja con valores bajos de peracético (-1), el valor de la blancura disminuye un 8%, respecto a su valor óptimo.

En la figura VI.2.15., se visualiza la correlación entre la concentración del ácido peracético y el pH de la operación, y su influencia sobre el valor de blancura de las pastas, de tal forma, que el grado más bajo de blancura se obtiene para el valor medio-bajo del pH (-0,33), y el más elevado para el valor alto (1).

GRADO DE REFINO

Los valores calculados del grado de refino de las pastas de abacá “a la sosa” blanqueadas con la mezcla de ácido peracético y peróxido de hidrógeno en una sola etapa, calculados mediante la ecuación 6.4., reproducen los resultados experimentales con errores menores del 5%, tal y como se muestra en la figura VI.2.16.

En el intervalo de las condiciones de trabajo utilizados en el presente trabajo, siguiendo el método de More y Toraldo [291], el máximo grado de refino obtenido es de 29,2 y el mínimo de 23,2 °SR.

De acuerdo con la ecuación 6.4., se observa interacciones significativas entre el tiempo y la concentración de peróxido, la concentración del peracético y el tiempo de la operación, y concentración del peracético y el pH, siendo la concentración de peracético (8,64%) y el pH (6,63%) las variables más influyentes.

Asimismo, si el objetivo de proceso de blanqueo es conseguir el mínimo grado de refino (23,15°SR) hay que trabajar con los valores bajos (-1) de tiempo y de la concentración de peracético, con el valor alto (1) de la concentración de peróxido, y con el pH medio (0,06). La temperatura del proceso no influye sobre esta variable dependiente.

En la gráfica VI.2.17., se pueden observar los cambios del valor del grado de refino en función del aumento del descenso de la concentración del peracético y del pH del proceso, manteniendo otras variables de operación en sus valores óptimos. Asimismo en la grafica VI.2.18., se puede observar la variación del valor del grado de refino en función del cambio del tiempo de la operación y de concentración de peracético., manteniendo las otras variables en sus valores óptimos.

CONSUMO DE REACTIVOS

Los valores calculados del miliequivalente de consumo de reactivo por 1g de pasta seca y de relación entre el reactivo consumido y reactivo inicial en el blanqueo de las pastas de abacá “a la sosa” blanqueadas con la mezcla de ácido peracético y peróxido de hidrógeno en una sola etapa, calculados mediante las ecuaciones 6.5. y 6.6., reproducen los resultados experimentales con la desviación respecto a los resultados estimados por las ecuaciones anteriores, en menos de 1 y de 20 unidades, respectivamente. Estos resultados se puede observar en las gráficas VI.2.19-. VI.2.20.

Como se puede observar en la tabla VI.2.5., el valor óptimo del consumo de reactivos por 1 g de pasta seca es negativo, lo que se debe a los bajos valores experimentales de esta variable dependiente. No obstante, de acuerdo con la figura VI.2.19., y con la ecuación 6.5., esta variable dependiente se ajusta al modelo de predicción aplicado, en el que se puede observar las interacciones entre pH y las concentraciones de los agentes del blanqueo utilizados. De ahí que, se haya decidido eliminarla de la tabla VI.2.6., considerando la desviación respecto al óptimo como mínima.

Asimismo, tratando de mejorar la economía de proceso y alcanzar un consumo mínimo de reactivos por un gramo de pasta seca, hay que emplear los valores bajos (-1) de concentración de peróxido y peracético y un valor medio de pH (0,05), siendo el pH y la concentración de peracético las variables más influyentes del proceso. Las otras variables de acuerdo con la ecuación 7.5., no influyen sobre esta variable, tal y como se muestra en la figura VI.2.21.

De acuerdo con la ecuación 6.6., se observa las interacciones entre la temperatura y el pH de la operación, la temperatura y la concentración de peróxido, entre el tiempo y la concentración de peróxido y entre el pH y la concentración de peróxido. De esta forma, el máximo mili equivalente de reactivo consumido frente al reactivo inicial se consigue trabajando con tiempo y concentración de peracético bajos y valores altos de otras variables independientes de operación.

En la figura VI.2.22., se muestra la variación de la variable dependiente en función de las variables del proceso que más repercuten sobre su valor (pH (64,58%) y concentración de peróxido (45,18%)). De ahí que, se pueda observar que para alcanzar el máximo valor de la relación entre reactivo consumido y reactivo inicial conviene mantener la concentración de peróxido y el pH en sus valores altos.

Asimismo en la figura VI.2.23., se puede observar que la variación del valor de la variable dependiente considerada en función de la temperatura y de la concentración del peróxido. De las figuras VI.2.22 y VI.2.23., junto con la tabla VI.2.6., se puede deducir que el valor de la variable dependiente es más sensible a los cambios del valor de concentración de peróxido que de las otras variables independientes de operación.

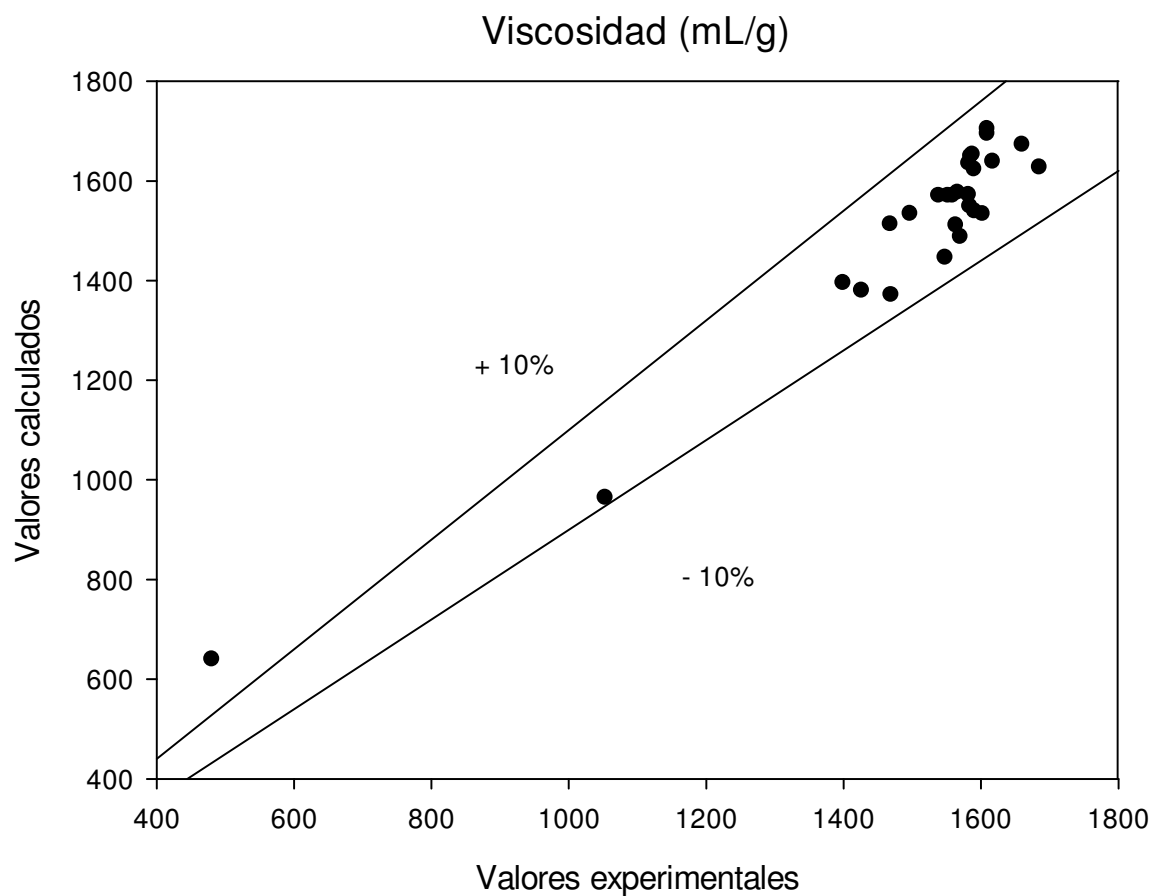


Figura VI.2.1. Viscosidad de las pastas de abacá blanqueadas con la mezcla de ácido peracético y peróxido de hidrógeno en una sola etapa calculados mediante la ecuación 6.1., frente a los valores experimentales

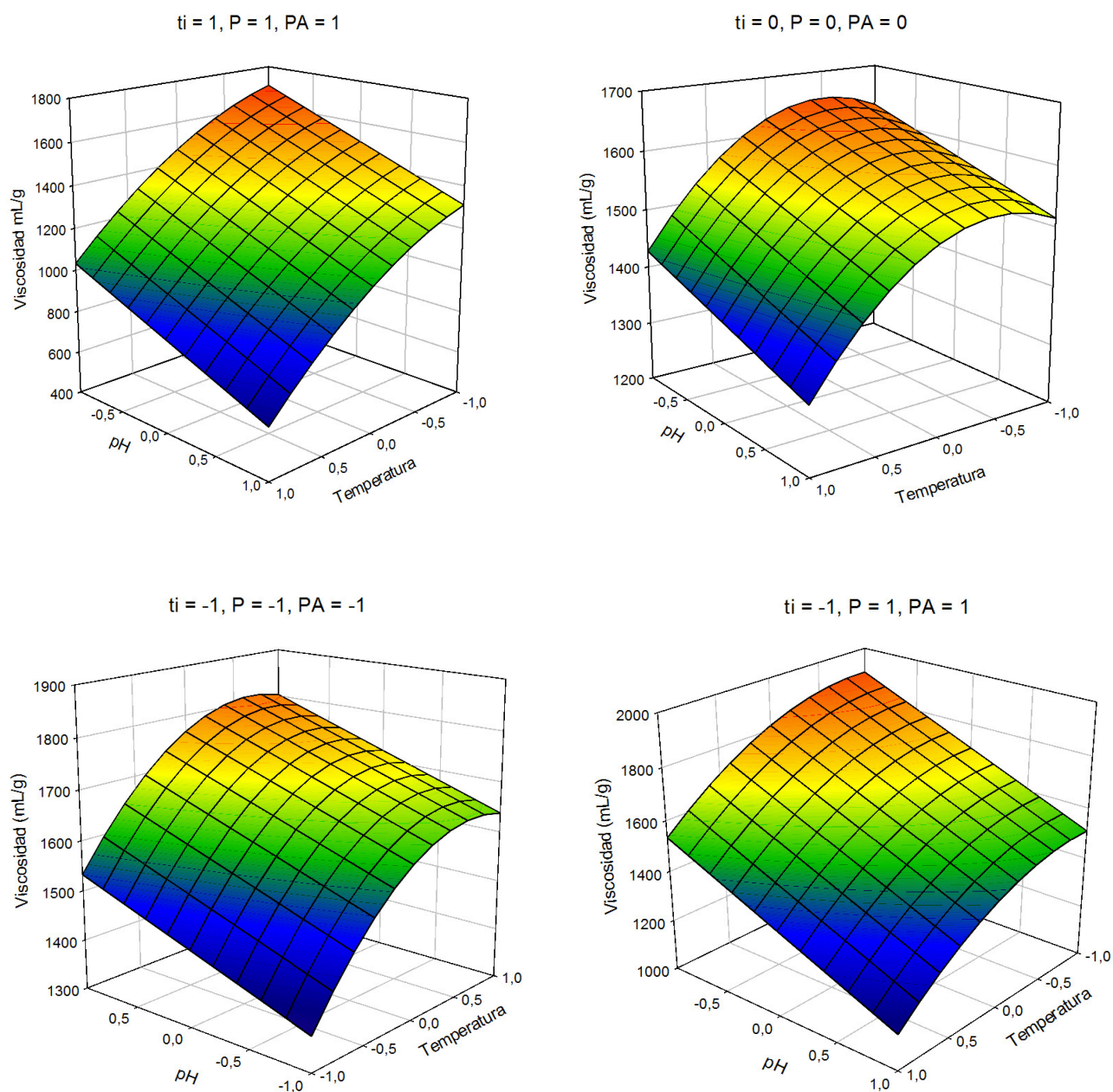


Figura VI.2.2. Variación del valor de la viscosidad de las pastas de abacá blanqueadas con la mezcla de ácido peracético y peróxido de hidrógeno en una sola etapa, con la temperatura y el pH de operación, manteniendo otras variables independientes en sus valores altos (1) medios (0), bajos (-1), y óptimos

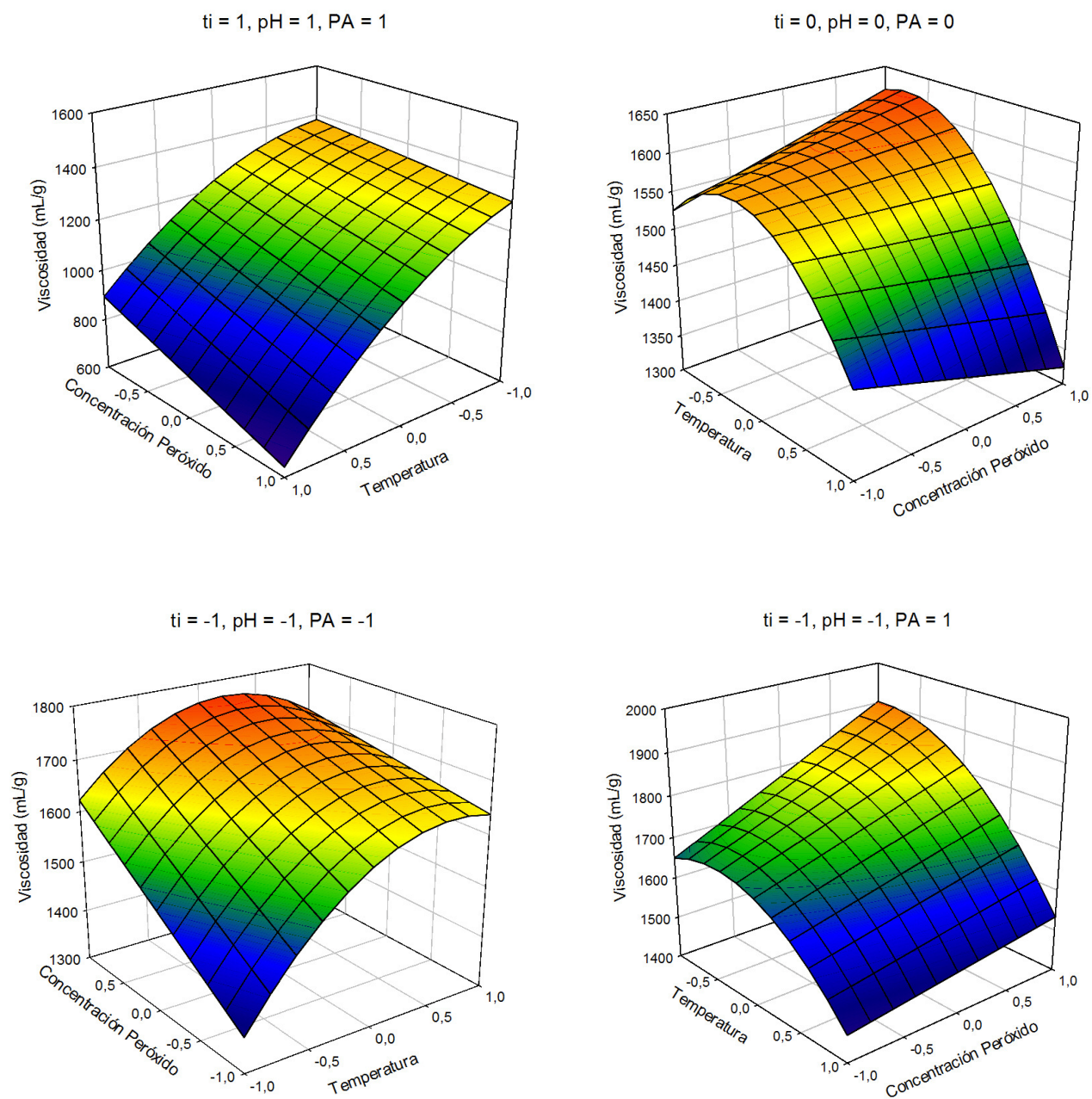


Figura VI.2.3. Variación del valor de la viscosidad de las pastas de abacá blanqueadas con la mezcla de ácido peracético y peróxido de hidrógeno en una sola etapa, con la concentración de peróxido de hidrógeno y la temperatura de operación manteniendo otras variables independientes en sus valores altos (1) medios (0), bajos (-1), y óptimos

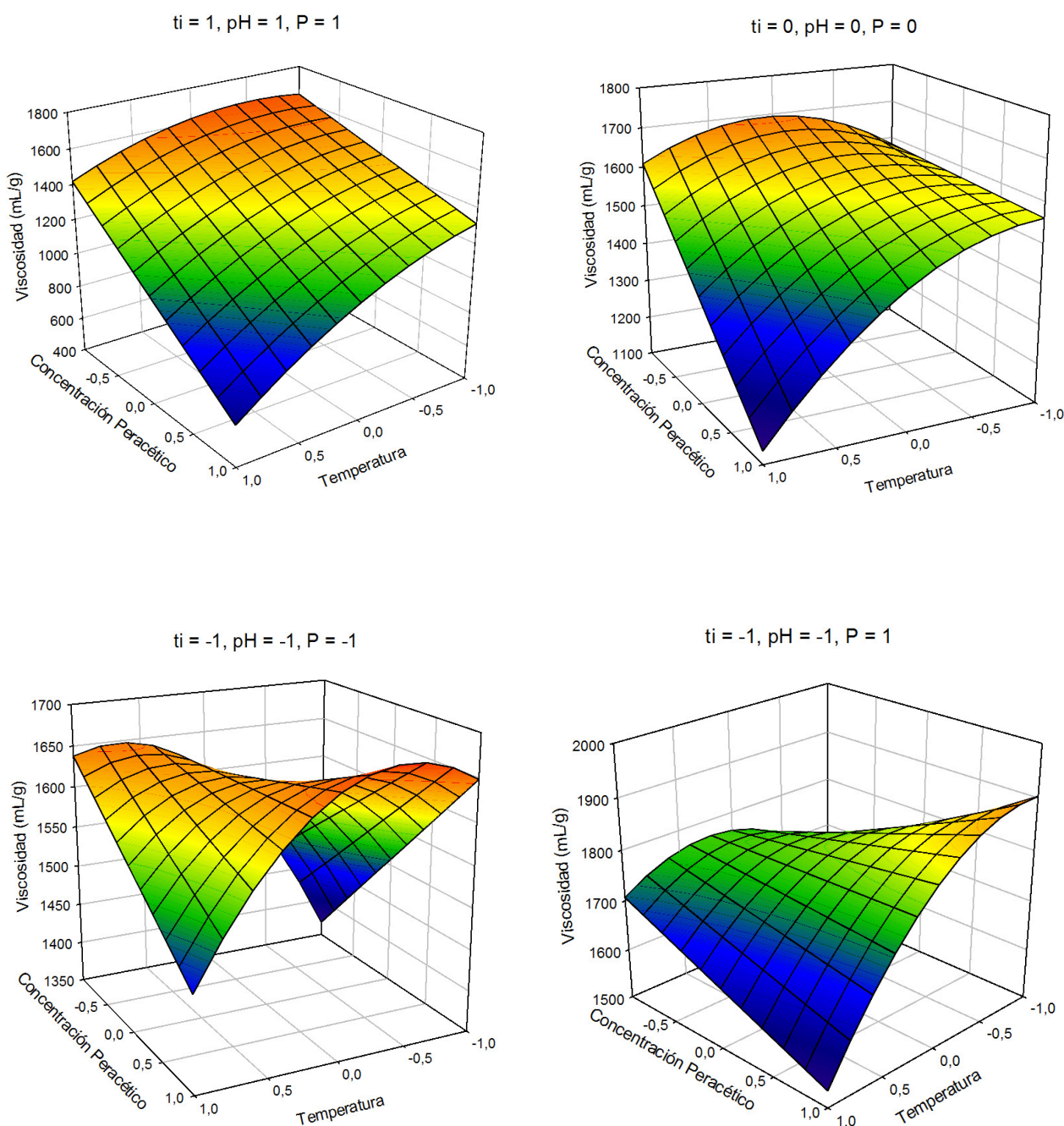


Figura VI.2.4. Variación del valor de la viscosidad de las pastas de abacá blanqueadas con la mezcla de ácido peracético y peróxido de hidrógeno en una sola etapa, con la concentración de ácido peracético y la temperatura de operación manteniendo otras variables independientes en sus valores altos (1) medios (0), bajos (-1), y óptimos

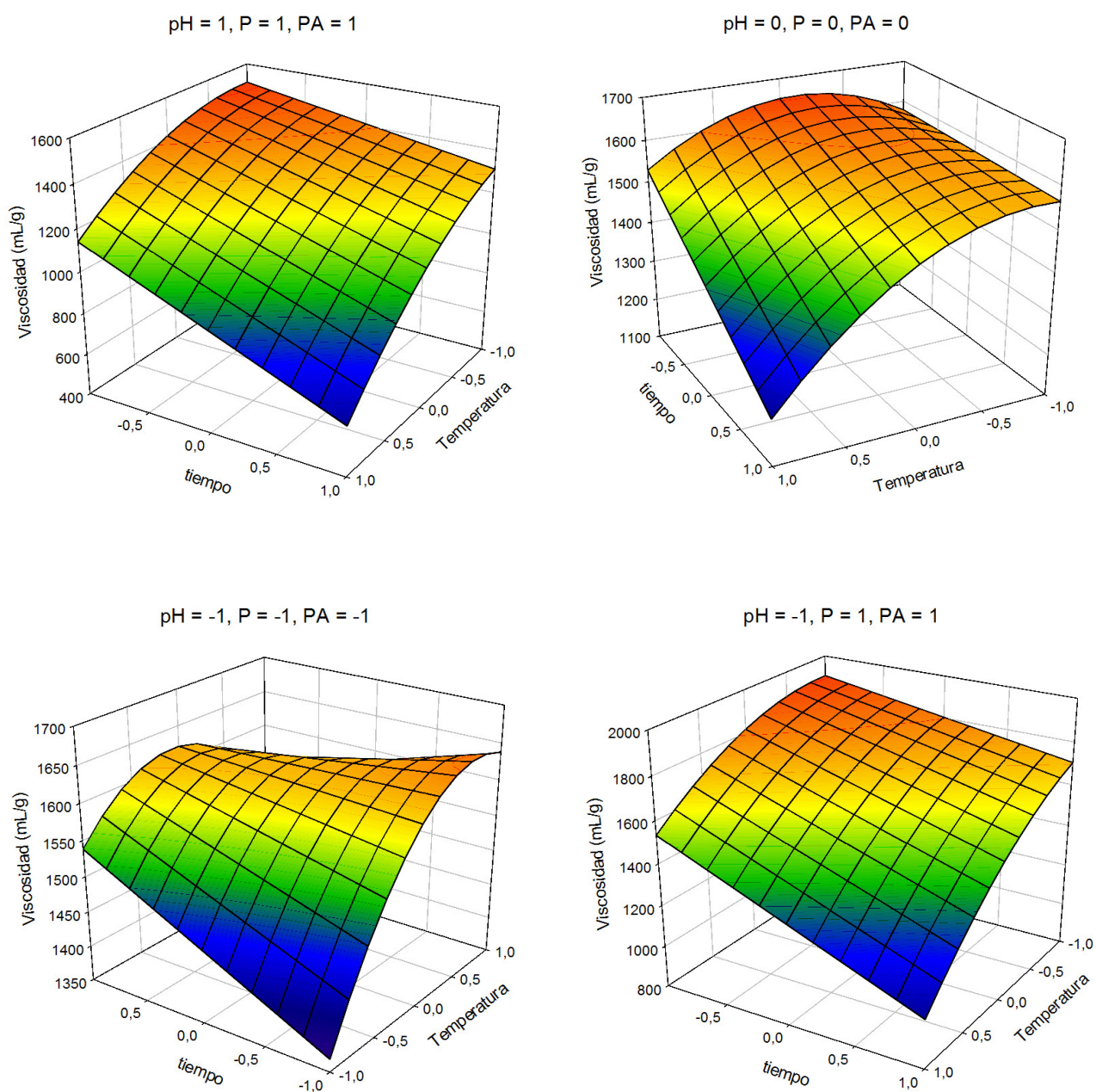


Figura VI.2.5. Variación del valor de la viscosidad de las pastas de abacá blanqueadas con la mezcla de ácido peracético y peróxido de hidrógeno en una sola etapa, con el tiempo y la temperatura de operación manteniendo otras variables independientes en sus valores altos (1) medios (0), bajos (-1), y óptimos

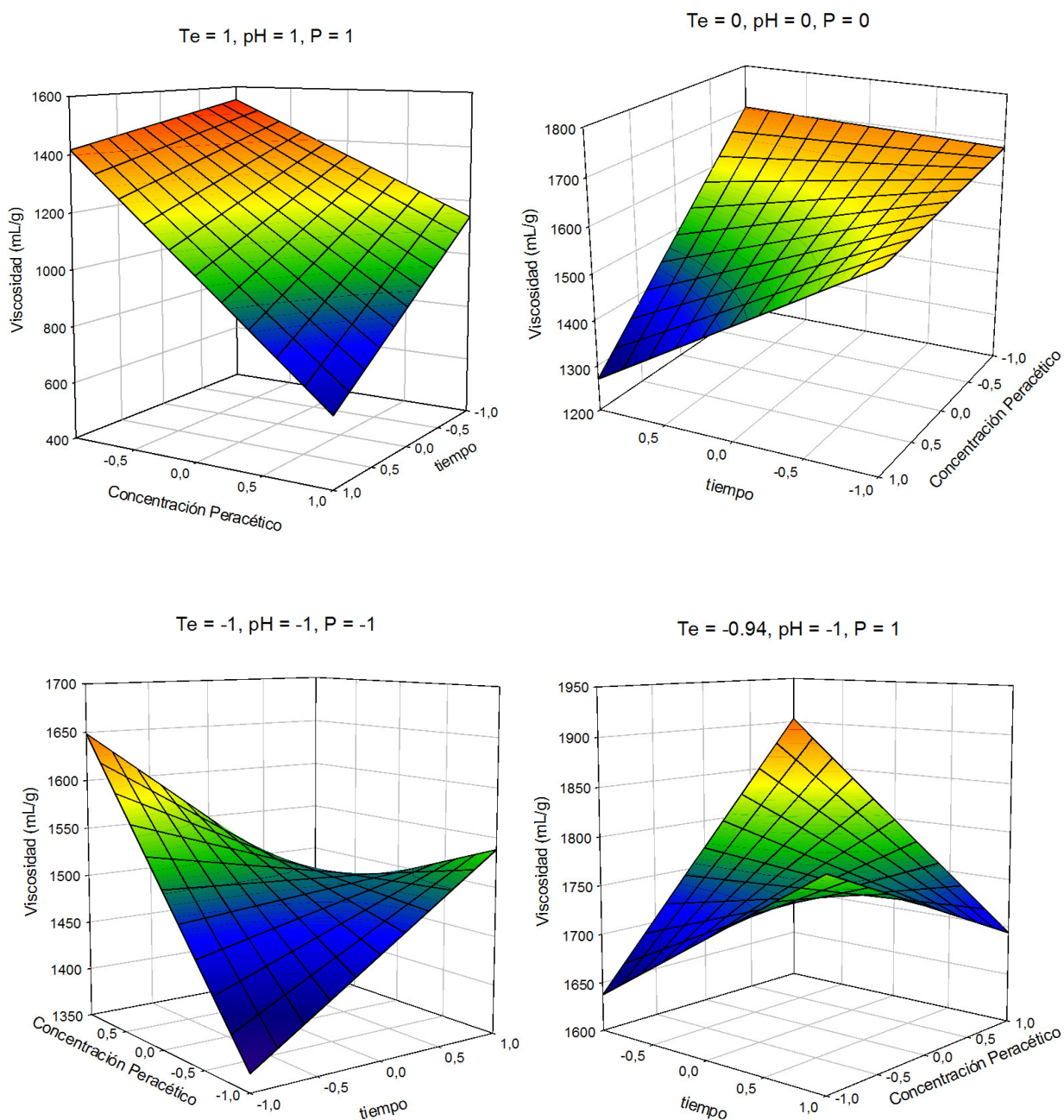


Figura VI.2.6. Variación del valor de la viscosidad de las pastas de abacá blanqueadas con la mezcla de ácido peracético y peróxido de hidrógeno en una sola etapa, con el tiempo de operación y la concentración de ácido peracético manteniendo otras variables independientes en sus valores altos (1) medios (0), bajos (-1), y óptimos

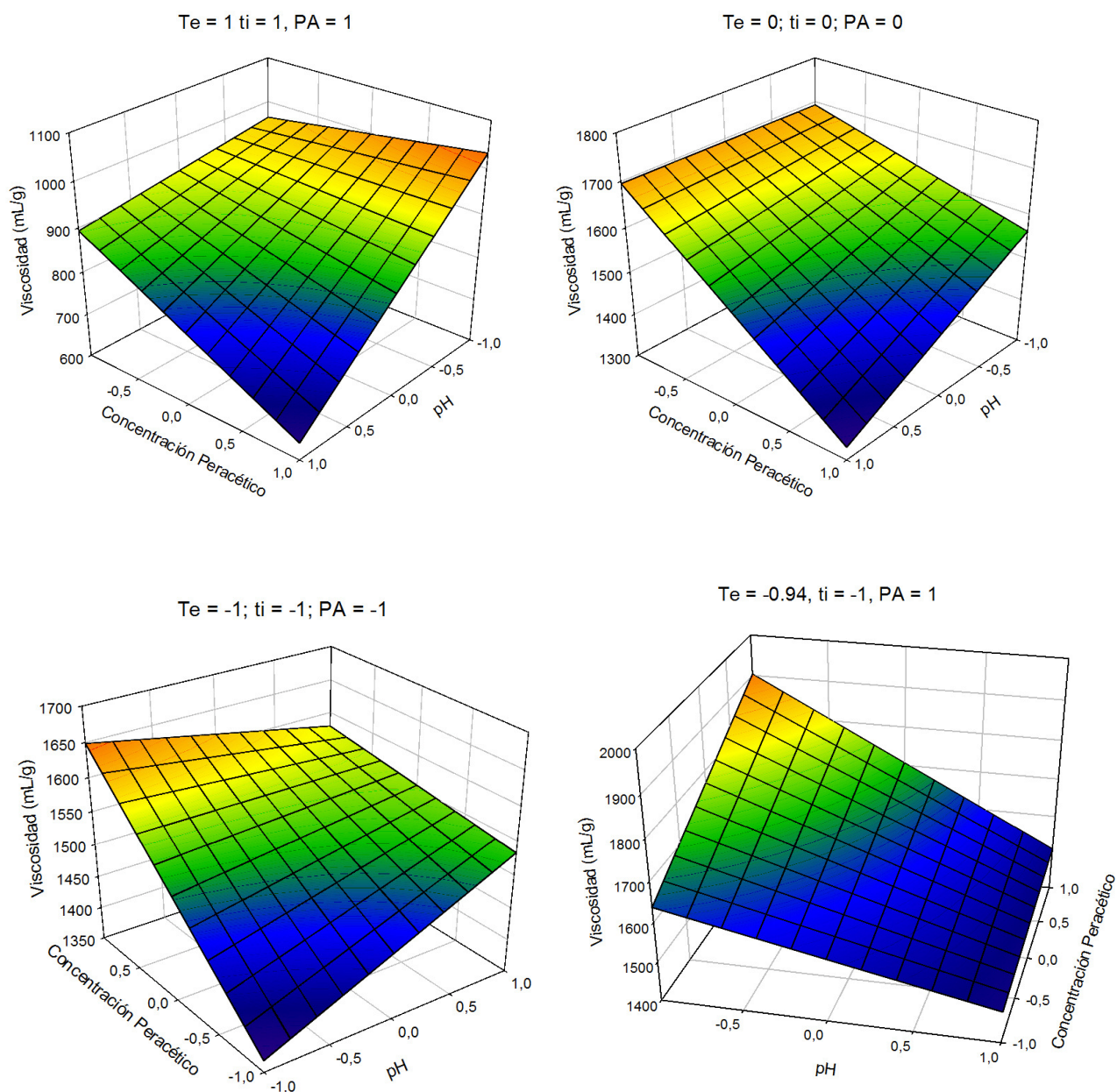


Figura VI.2.7. Variación del valor de la viscosidad de las pastas de abacá blanqueadas con la mezcla de ácido peracético y peróxido de hidrógeno en una sola etapa, con el pH de operación y la concentración de ácido peracético manteniendo otras variables independientes en sus valores altos (1) medios (0), bajos (-1), y óptimos

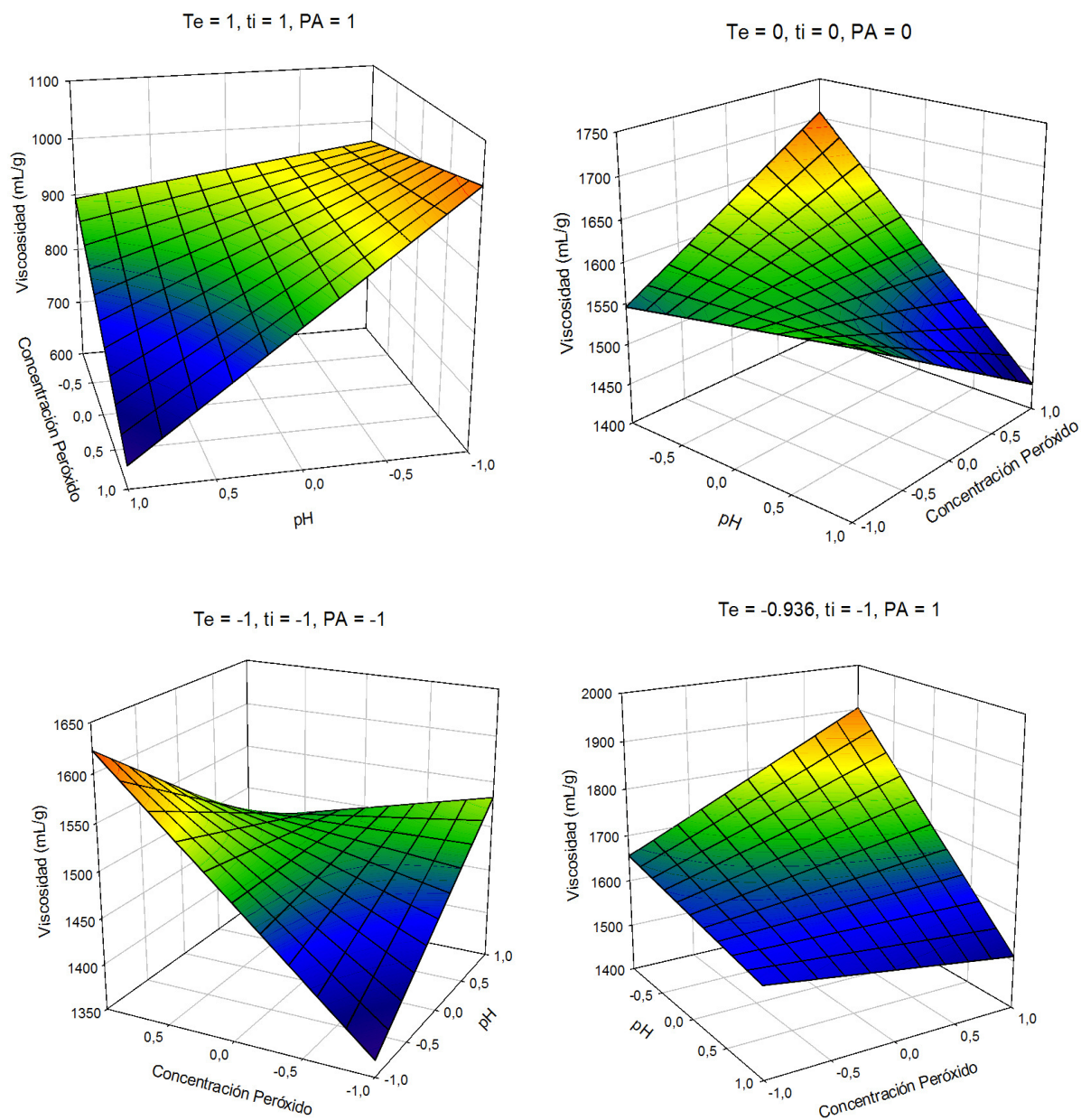


Figura VI.2.8. Variación del valor de la viscosidad de las pastas de abacá blanqueadas con la mezcla de ácido peracético y peróxido de hidrógeno en una sola etapa, con el pH de operación y la concentración de peróxido de hidrógeno manteniendo otras variables independientes en sus valores altos (1), medios (0), bajos (-1), y óptimos

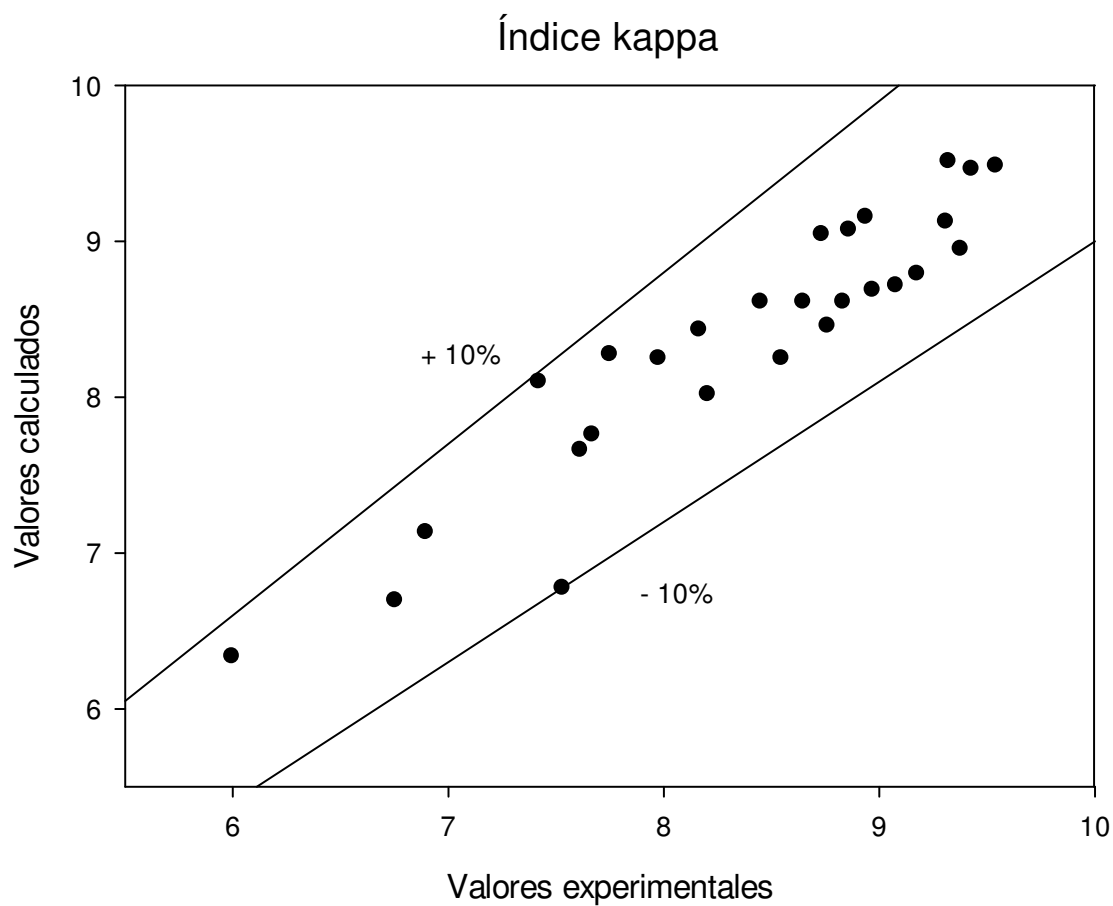


Figura VI.2.9. Índice kappa de las pastas de abacá blanqueadas con la mezcla de ácido peracético y peróxido de hidrógeno en una sola etapa calculados mediante la ecuación 6.2. frente a los valores experimentales

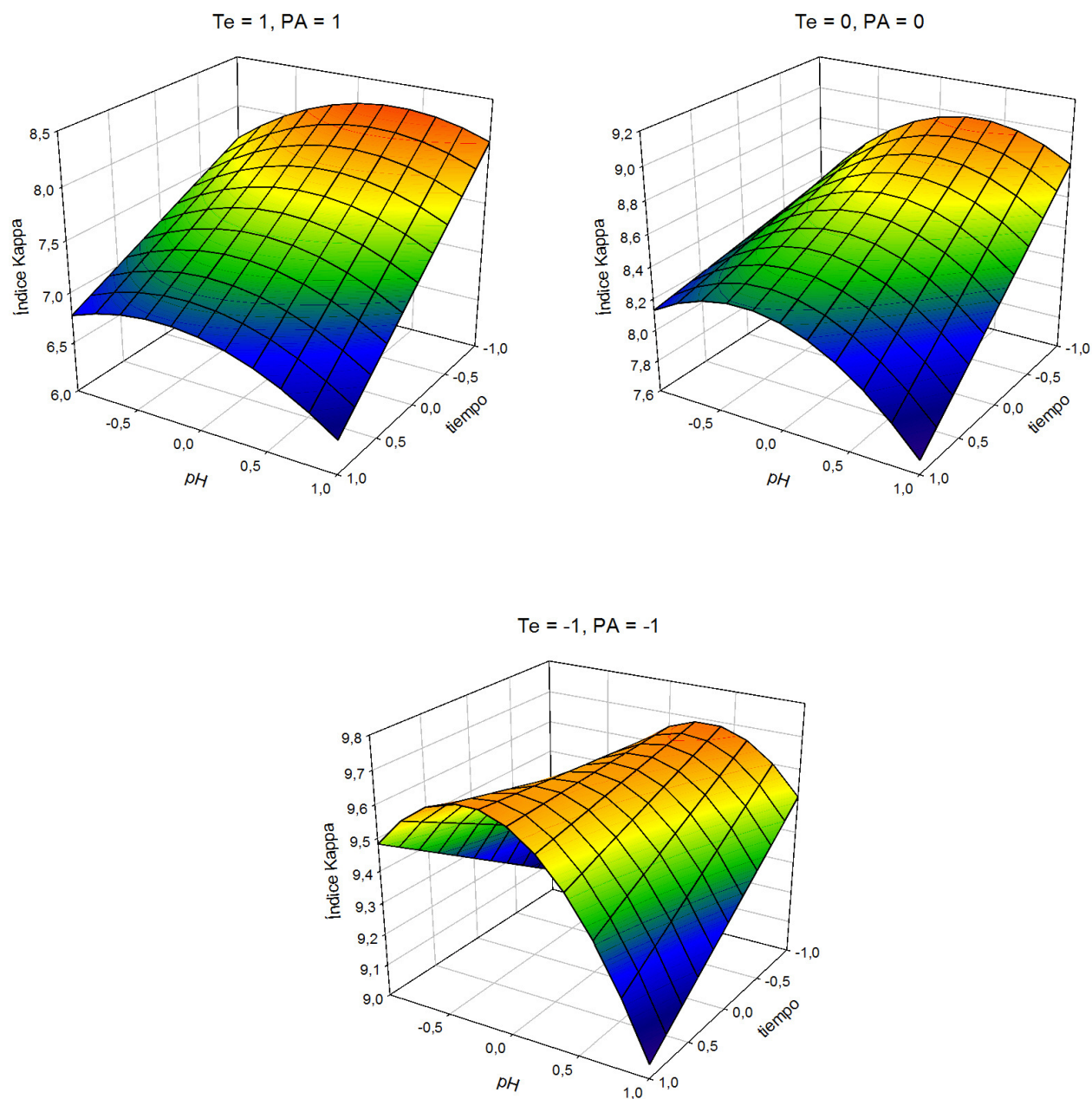


Figura VI.2.10. Variación del valor del índice kappa de las pastas de abacá blanqueadas con la mezcla de ácido peracético y peróxido de hidrógeno en una sola etapa, con el pH y el tiempo de operación manteniendo otras variables independientes en sus valores óptimos (1), medios (0), y bajos (-1)

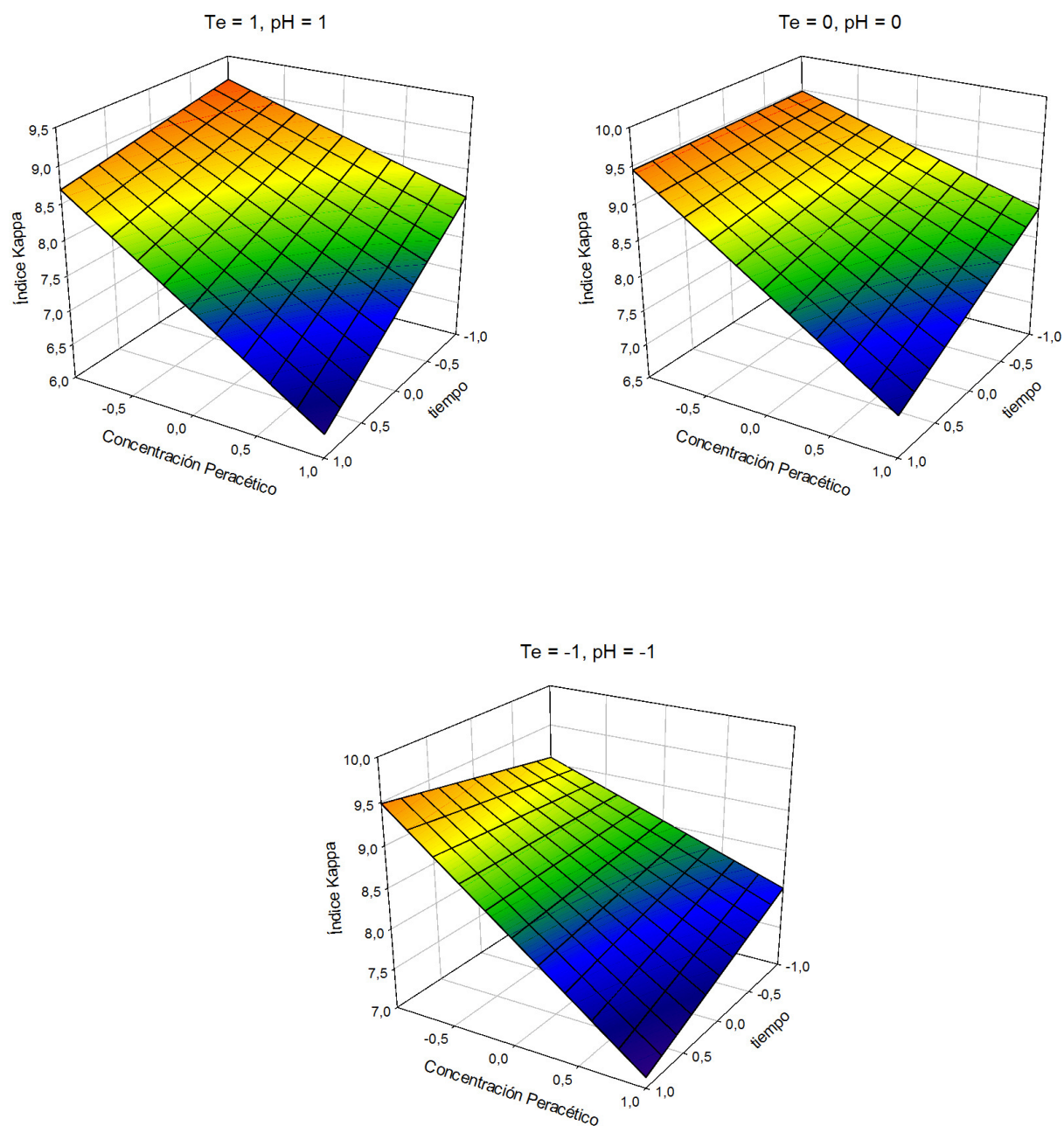


Figura VI.2.11. Variación del valor del índice kappa de las pastas de abacá blanqueadas con la mezcla de ácido peracético y peróxido de hidrógeno en una sola etapa, con el tiempo de operación y la concentración de ácido peracético manteniendo otras variables independientes en sus valores óptimos (1), medios (0), y bajos (-1)

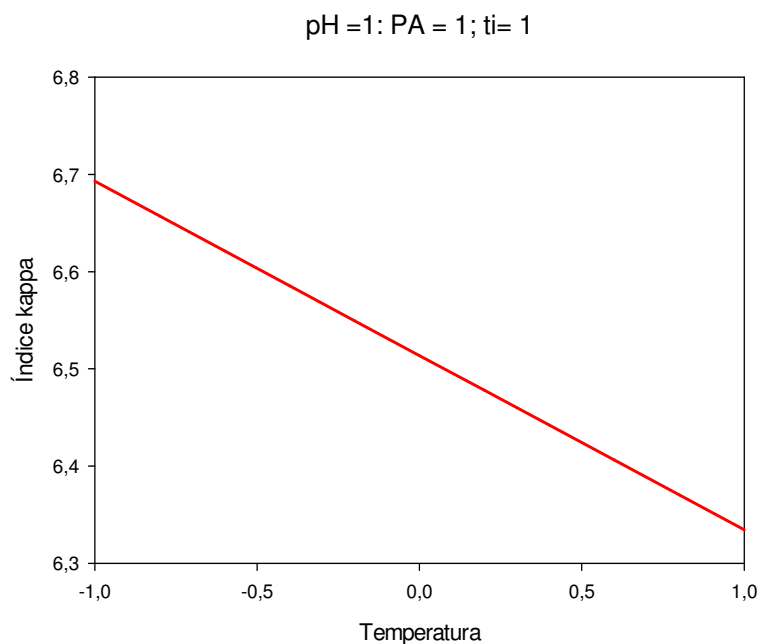


Figura VI.2.12. Variación del valor del índice kappa de las pastas de abacá blanqueadas con la mezcla de ácido peracético y peróxido de hidrógeno en una sola etapa, con la temperatura de operación, manteniendo otras variables independientes en sus valores óptimos.

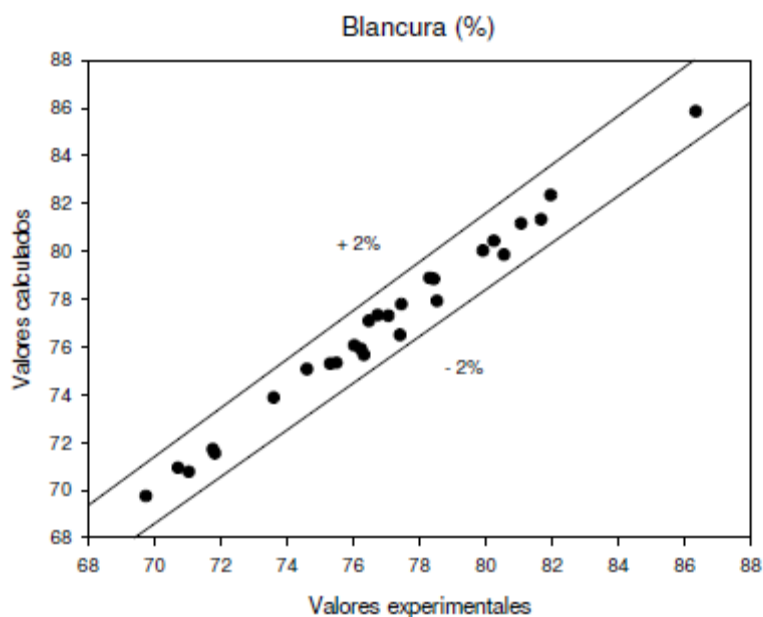


Figura VI.2.13. Blancura de las pastas de abacá blanqueadas con la mezcla de ácido peracético y peróxido de hidrógeno en una sola etapa calculados mediante la ecuación 6.3. frente a los valores experimentales

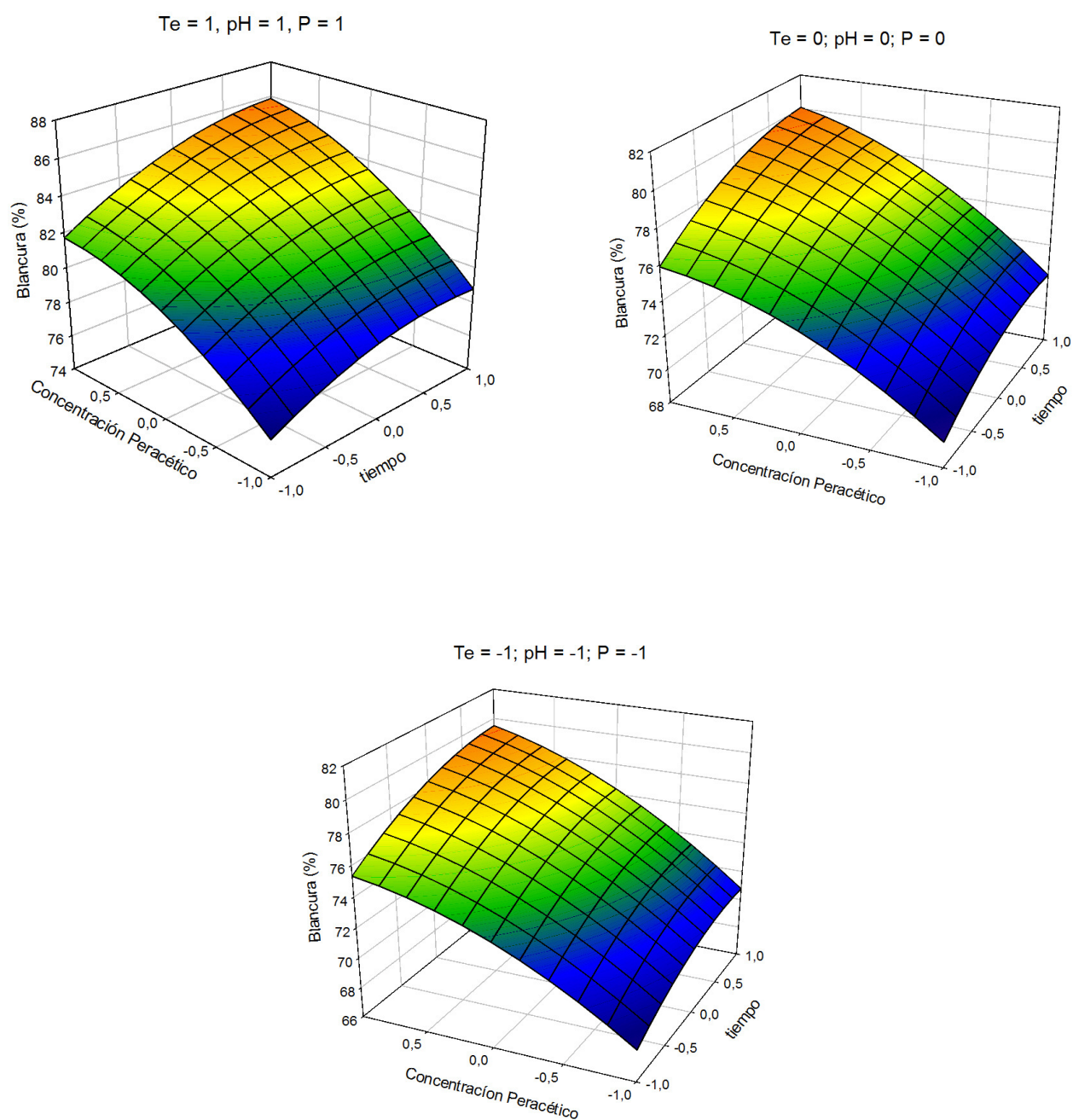


Figura VI.2.14. Variación del valor de la blancura de las pastas de abacá blanqueadas con la mezcla de ácido peracético y peróxido de hidrógeno en una sola etapa, con el tiempo de operación y la concentración de ácido peracético manteniendo otras variables independientes en sus valores óptimos (1), medios (0), y bajos (-1)

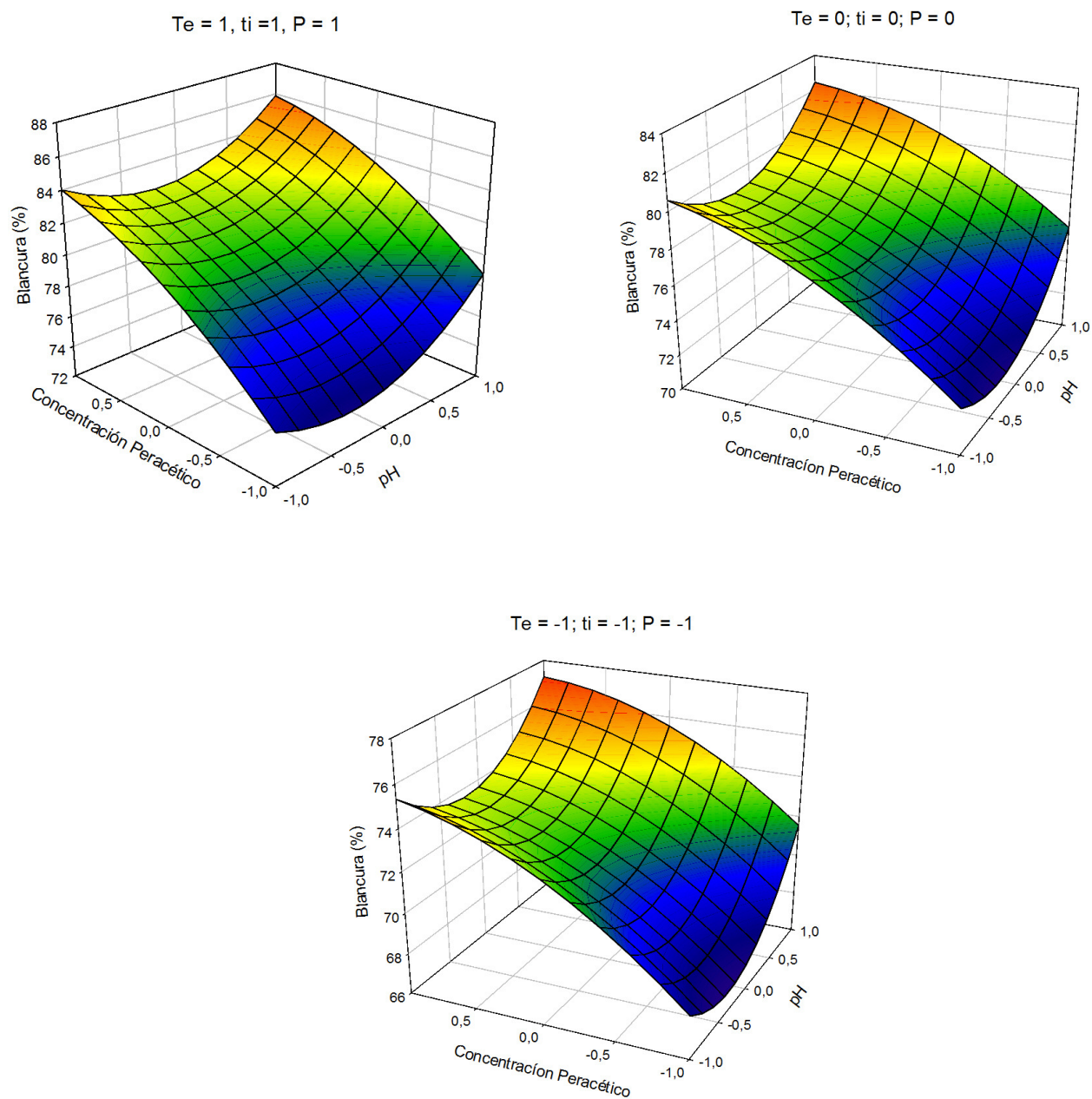


Figura VI.2.15. Variación del valor de la blancura de las pastas de abacá blanqueadas con la mezcla de ácido peracético y peróxido de hidrógeno en una sola etapa, con el pH de operación y la concentración de ácido peracético manteniendo otras variables independientes en sus valores óptimos (1), medios (0), y bajos (-1)

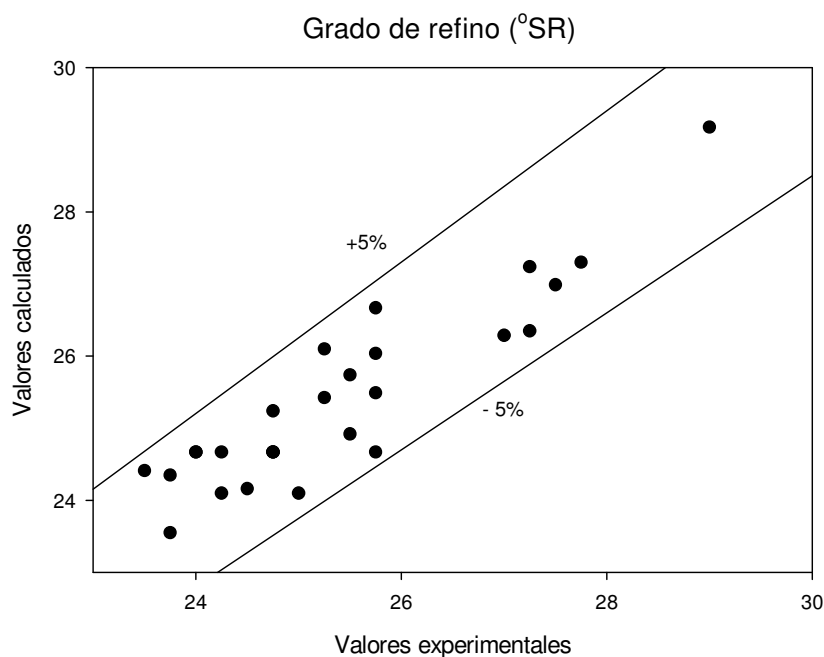


Figura VI.2.16. Grado de refino de las pastas de abacá blanqueadas con la mezcla de ácido peracético y peróxido de hidrógeno en una sola etapa calculados mediante la ecuación 6.4., frente a los valores experimentales

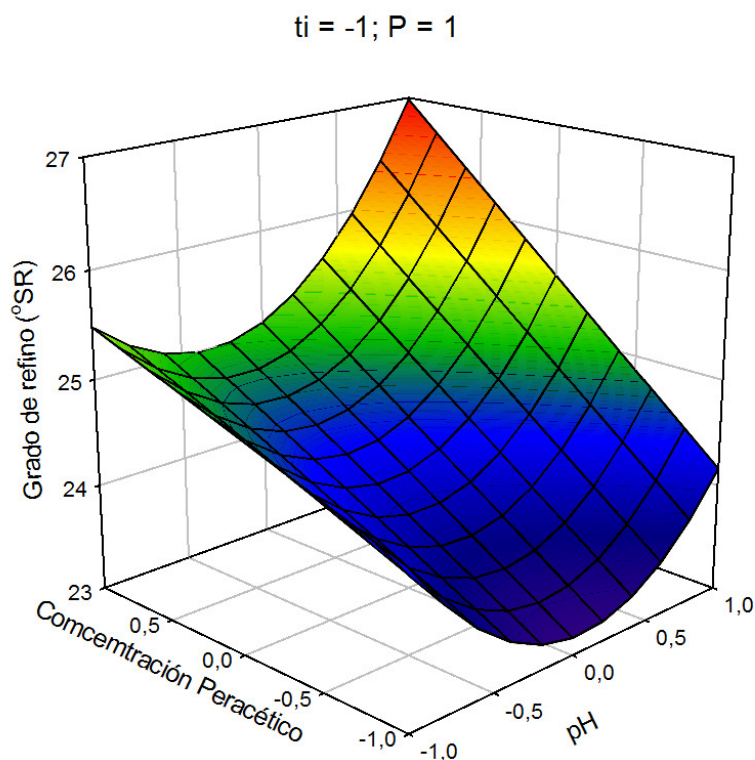


Figura VI.2.17. Variación de grado de refino de las pastas de abacá blanqueadas con la mezcla de ácido peracético y peróxido de hidrógeno en una sola etapa, con la concentración de ácido peracético y el pH de operación manteniendo otras variables independientes en sus valores óptimos

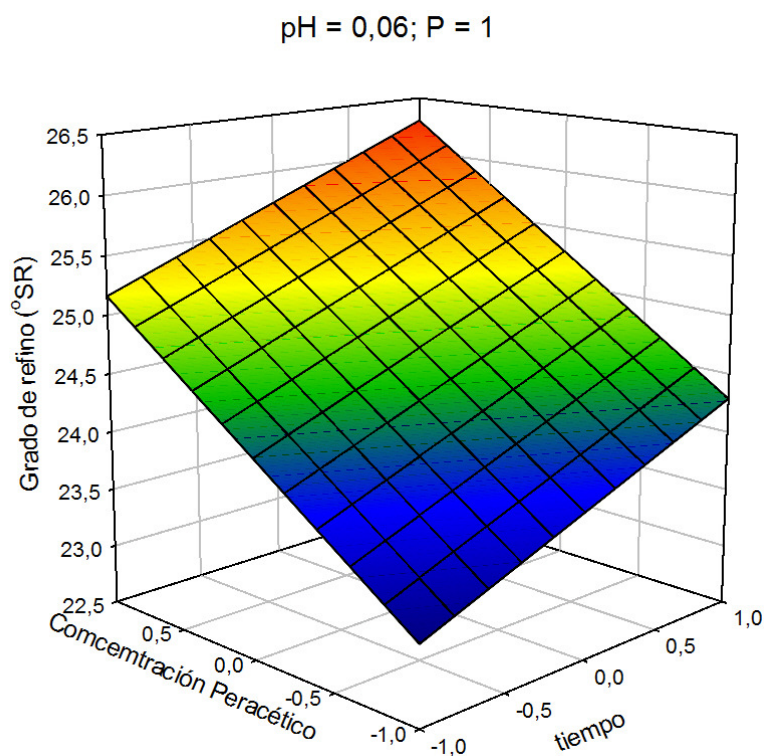


Figura VI.2.18. Variación de grado de refino de las pastas de abacá blanqueadas con la mezcla de ácido peracético y peróxido de hidrógeno en una sola etapa, con la concentración de ácido peracético y el tiempo de operación manteniendo otras variables independientes en sus valores óptimos

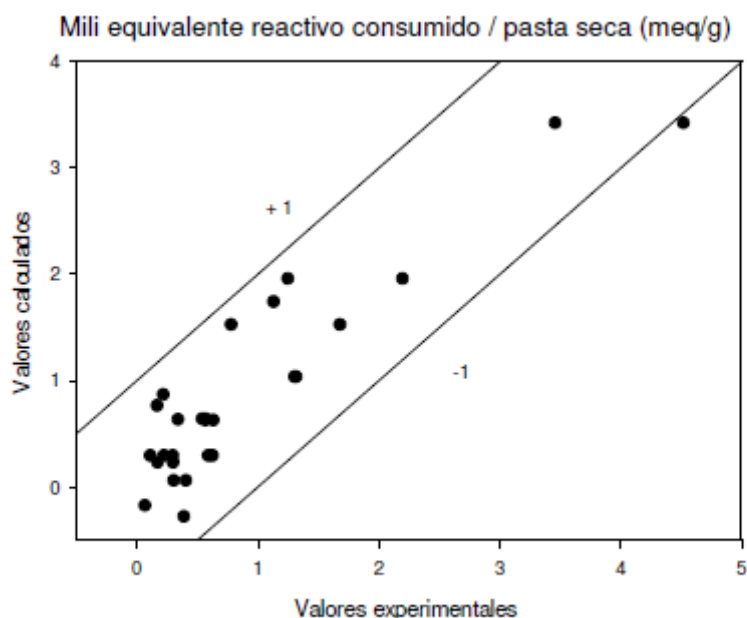


Figura VI.2.19. Mili equivalente de reactivo consumido por 1 g de pasta seca, en el blanqueo de las pastas de con la mezcla de ácido peracético y peróxido de hidrógeno un una sola etapa calculados mediante la ecuación 6.5., frente a los valores experimentales

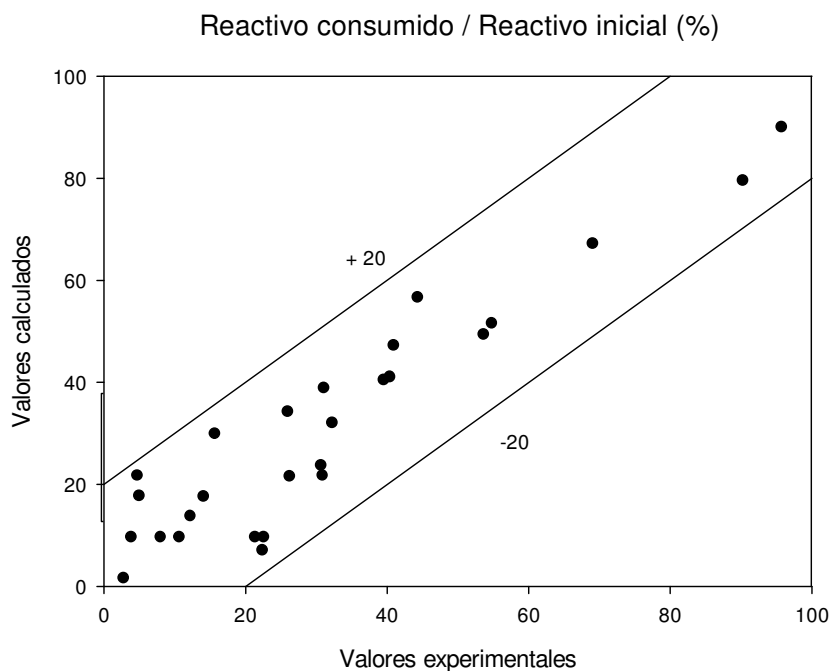


Figura VI.2.20. Mili equivalente de reactivo consumido frente el reactivo inicial en el blanqueo de las pastas de abacá con la mezcla de ácido peracético y peróxido de hidrógeno un una sola etapa calculados mediante la ecuación 6.6., frente a los valores experimentales

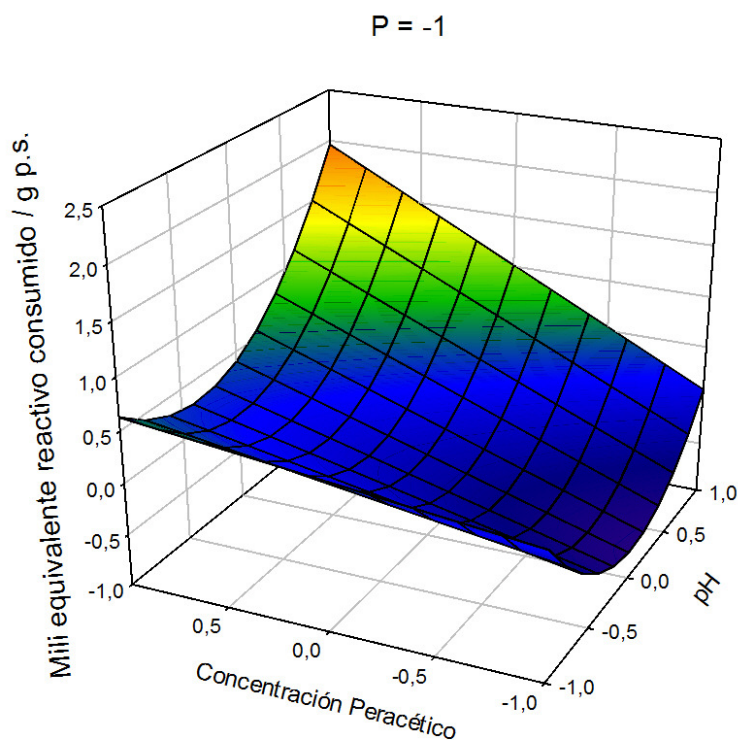


Figura VI.2.21. Variación de consumo de reactivos por 1 g de pasta seca en el blanqueo de las pastas de abacá con la mezcla de ácido peracético y peróxido de hidrógeno en una sola etapa, con la concentración de peróxido de hidrógeno y el tiempo de operación manteniendo otras variables independientes en sus valores óptimos

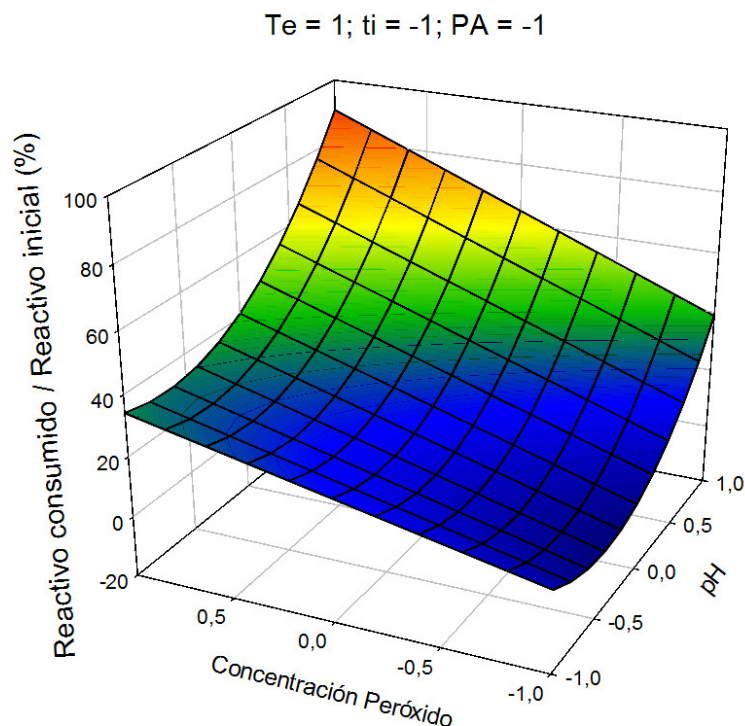


Figura VI.2.22. Variación de consumo de reactivos frente reactivos iniciales en el blanqueo de las pastas de abacá con la mezcla de ácido peracético y peróxido de hidrógeno en una sola etapa, con la concentración de peróxido de hidrógeno y el pH de operación manteniendo otras variables independientes en sus valores óptimos

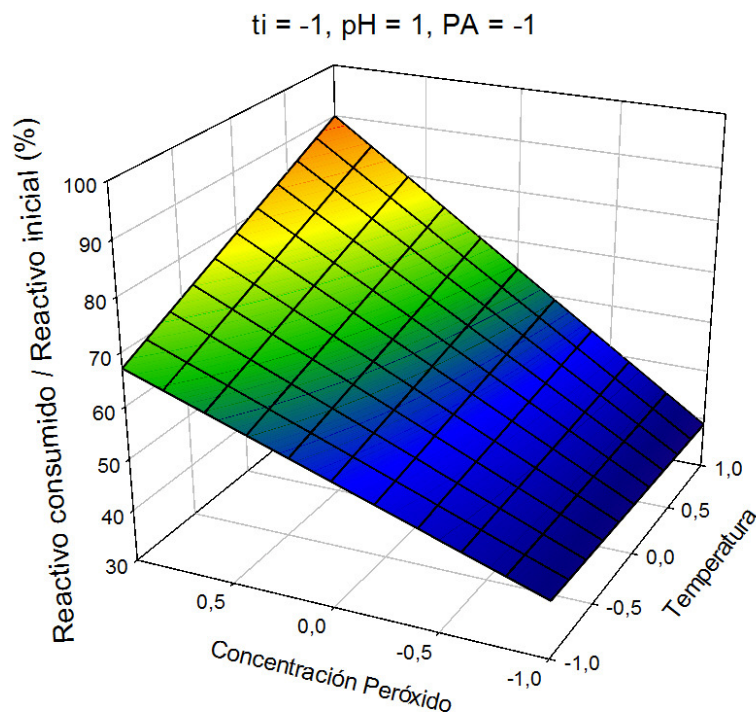


Figura VI.2.23. Variación de consumo de reactivos frente reactivos iniciales en el blanqueo de las pastas de abacá con la mezcla de ácido peracético y peróxido de hidrógeno en una sola etapa, con la concentración de peróxido de hidrógeno y la temperatura de operación manteniendo otras variables independientes en sus valores óptimos

VI.2.1.2. Características de las hojas de papel

Operando de manera similar a lo señalado en el apartado VI.2.1.1., se encuentran las ecuaciones para las distintas variables dependientes consideradas para las características de las pastas y de las hojas de papel obtenidas a partir de ellas, que se expone a continuación:

$$ID = 17.0978 - 0.1610X_{Te} - 0.4408X_{PA} + 0.6299X_P^2 - 0.5380X_{Te}X_{ti} - 0.1983X_{Te}X_P - 0.3231X_{Te}X_{PA} - 0.4795X_{ti}X_{pH} - 0.2396X_{ti}X_P - 0.4738X_{ti}X_{PA} - 0.1517X_{pH}X_P + 0.3347X_{pH}X_{PA} \quad 6.7.$$

$$AL = 4.7534 + 0.2530X_{Te} + 0.1422X_{ti} + 0.0862X_{pH} + 0.0821X_P - 0.6082X_{Te}^2 + 0.3220X_{ti}^2 + 0.1315X_P^2 + 0.5752X_{PA}^2 - 0.1137X_{Te}X_{ti} + 0.2778X_{Te}X_{pH} - 0.1022X_{Te}X_P - 0.1317X_{Te}X_{PA} - 0.0649X_{ti}X_{pH} - 0.1109X_{ti}X_{PA} + 0.1787X_PX_{PA} \quad 6.8.$$

$$LR = 4.395.4180 - 120.4839X_{Te} - 124.9668X_{ti} - 251.0000X_{Te}^2 + 191.5249X_{pH}^2 - 214.3088X_{PA}^2 - 126.0633X_{Te}X_{ti} - 57.7932X_{Te}X_P - 125.4523X_{Te}X_{PA} + 64.4035X_{ti}X_P - 85.7179X_{ti}X_{PA} + 55.3982X_PX_{PA} \quad 6.9$$

$$IE = 3.5443 - 0.0628X_{Te} - 0.0762X_{ti} - 0.1369X_{ti}^2 + 0.1993X_{pH}^2 - 0.1865X_{PA}^2 - 0.0850X_{Te}X_{PA} \quad 6.10.$$

Donde ID representa el índice de desgarrar ($\text{mNm}^{2/g}$), AL: el alargamiento (%), LR: la longitud de ruptura (m), IE: el índice de estallido (kN/g), X_{Te} la temperatura normalizada, X_{ti} el tiempo de proceso normalizado, X_{pH} el pH normalizado, X_{PA} la concentración de ácido peracético normalizada y X_P la concentración de peróxido de hidrógeno normalizada.

El modelo ensayado proporciona un buen ajuste de los datos experimentales al modelo polinómico considerado. Los valores de R-múltiple, R^2 de las ecuaciones 6.7. a 6.10., así como los valores mayores de p y los menores de la t de Student para los términos de las citadas ecuaciones se presentan en la tabla VI.2.7.

Tabla VI.2.7. Valores de parámetros estadísticos para las ecuaciones que relacionan las variables dependientes de las pastas blanqueadas con las variables de operación

| Variable dependiente | Parámetros estadísticos | | | | |
|----------------------|-------------------------|--------|----------------|---------|--------|
| | F de Snedecor | P < | T de Student > | R mult. | R^2 |
| ID | 29,4721 | 0,0400 | 2,2500 | 0,9776 | 0,9558 |
| AL | 99,9503 | 0,0095 | 3,1300 | 0,9964 | 0,9927 |
| LR | 16,5713 | 0,0477 | 2,1600 | 0,9612 | 0,9240 |
| IE | 7,7310 | 0,0463 | 2,1200 | 0,8359 | 0,6987 |

Para determinar qué valores de las variables independientes proporcionan resultados óptimos de las variables dependientes de las pastas (viscosidad, índice kappa, grado de refino, blancura, mili equivalentes de consumo de reactivos empleados, índice de desgarrar, índice de estallido, alargamiento, longitud de ruptura), se ha aplicado la programación no lineal múltiple [290] siguiendo el método de More y Toraldo [291].

En la tabla VI.2.8., se muestran los valores óptimos y los correspondientes valores requeridos para las variables independientes, encontrados al utilizar la programación no lineal múltiple, mediante el método de More y Toraldo señalado antes.

Tabla VI.2.8. Valores de las variables de operación en el blanqueo, para obtener valores óptimos para las variables dependientes relacionadas con las pastas blanqueadas

| Variable dependiente | Valor óptimo de la variable dependiente (máximo) | Valores normalizados de las variables independientes para obtener valores óptimos de las variables dependientes | | | | |
|----------------------|--|---|----------|----------|-------|----------|
| | | X_{Te} | X_{ti} | X_{pH} | X_P | X_{PA} |
| ID | 19,94 | -1 | 1 | -1 | 1 | -1 |
| AL | 6,32 | 0,62 | 1 | 1 | -1 | -1 |
| LR | 4781 | 0,12 | -1 | -1 | -1 | 0,04 |
| IE | 3,83 | -1 | -0,28 | -1 | | 0,23 |

Los valores de las oscilaciones de las variables dependientes al alterar las variables de operación se pueden obtener de las ecuaciones 6.7. a 6.10. en el intervalo considerado para las variables independientes, al ir cambiando cada una de las variables independientes y manteniendo las restantes en sus valores óptimos. Así, en la tabla VI.2.9., se presentan los valores de los porcentajes de desviación máximas respecto a sus valores óptimos calculados para las variables dependientes consideradas. De este modo se puede determinar qué variables independientes influyen en mayor o menor medida sobre las variables dependientes consideradas.

Tabla VI.2.9. Valores de las variaciones máximas de las variables dependientes al cambiar una variable de operación manteniendo los restantes en sus valores óptimos, expresados como porcentaje de desviación respecto al óptimo

| Variable dependiente | Valores normalizados de las variables independientes para obtener las desviaciones máxima de las variables dependientes respecto al óptimo, al variar una variable de operación manteniendo las restantes en sus valores óptimos | | | | |
|----------------------|--|--------|-------|-------|--------|
| | Te | ti | pH | P | PA |
| ID | 5,76% | 12,55% | 4,88% | 5,16% | 4,54% |
| AL | 22,60% | 7,13% | 8,17% | 5,38% | 13,68% |
| LR | 6,55% | 8,67% | 4,01% | 0,20% | 5,89% |
| IE | 4,29% | 5,85% | 5,21% | 0,00% | 7,35% |

De la observación de la tabla VI.2.9. y de las ecuaciones 6.1 a 6.10., de modo general, se puede concluir que, dentro de los rangos de la operación condiciones considerados, la

concentración de peróxido de hidrógeno es la variables menos influyente sobre los valores de las variables dependientes estudiadas. La concentración de ácido peracético es la variable más influyente sobre el valor de índice de desgarro, el tiempo sobre el valor de longitud de ruptura e índice de desgarro, y la temperatura sobre el valor de alargamiento.

ÍNDICE DE DESGARRO

Los valores calculados del índice de desgarro de las pastas de abacá “a la sosa” blanqueadas con la mezcla de ácido peracético y peróxido de hidrógeno en una sola etapa, calculados mediante la ecuación 6.7., reproducen los resultados experimentales con errores menores del 3%, tal y como se muestra en la figura VI.2.24.

En la ecuación 6.7., se puede observar las interacciones significativas entre la temperatura y el tiempo del proceso, la temperatura y la concentración de peróxido, la temperatura y la concentración de peracético, el tiempo y el pH, el tiempo y la concentración del peróxido, el tiempo y la concentración de peracético, el pH y la concentración de peracético.

El valor óptimo del índice de desgarro ($19,94 \text{ mNm}^{2/g}$), se consigue actuando con temperatura, pH, concentración de peracético bajos (-1) y elevados (1) valores de restantes variables independientes,

De la ecuación 6.7., de la tabla VI.2.9., y de las figuras VI.2.25. y VI.2.26., se deduce que la variación del valor de índice de desgarro es más sensible a los cambios de tiempo de operación (12,55%), comparándolo con la temperatura (5,76%), el pH (4,88%), la concentración de peróxido (5,16%), y la concentración de peracético (4,54%).

De lo establecido arriba se puede concluir, que si con el objetivo de aumentar la economía del proceso se reduce el tiempo operando en valor bajo (-1), y manteniendo las otras variables en sus valores óptimos, el valor de índice de desgarro disminuye un 13% respecto a su valor óptimo.

ALARGAMIENTO

Los valores calculados del alargamiento de las pastas de abacá “a la sosa” blanqueadas con la mezcla de ácido peracético y peróxido de hidrógeno en una sola etapa, calculados mediante la ecuación 6.8., reproducen los resultados experimentales con errores menores del 3%, tal y como se muestra en la figura VI.2.27.

El análisis de la ecuación 6.8., del alargamiento confirma interacciones significativas entre la temperatura y el resto de las variables independientes consideradas, además entre el tiempo y

el pH, tiempo y la concentración de peracético, y entre la concentración de peróxido y la concentración de peracético., siendo la temperatura la más predominante (22,6%).

De ahí que, el valor máximo del alargamiento (6,32%), se pueda alcanzar operando con tiempo y pH altos (1), temperatura medio-alta (0,62) y concentración de peróxido y peracético bajos (-1).

En la gráfica VI.2.28., se puede observar la modificación del valor de alargamiento en función de la interacción entre la temperatura y el pH, manteniendo los restantes variables de operación en sus valores óptimos.

De lo establecido, se deduce que si manteniendo las restantes variables de operación en sus valores óptimos, se reduce la temperatura de operación, el alargamiento desciende un 23%, y un 6%, si se opera con el pH bajo (-1).

LONGITUD DE RUPTURA

Los valores calculados de la longitud de ruptura de las pastas de abacá “a la sosa” blanqueadas con la mezcla de ácido peracético y peróxido de hidrógeno en una sola etapa, calculados mediante la ecuación 6.9., reproducen los resultados experimentales con errores menores del 5%, tal y como se muestra en la figura VI.2.29.

El análisis de la ecuación 6.9., de la longitud de ruptura confirma interacciones significativas entre las variables independientes consideradas, siendo el tiempo (8,67%) y la temperatura (6,55%), los más predominantes.

De este modo, con el objetivo de alcanzar la máxima longitud de ruptura (4781 m), conviene emplear los valores medios de temperatura (0,12) y de concentración de peracético (0,04), bajos (-1) de tiempo y de concentración del peróxido, y bajos (-1) o altos (1) del pH de la operación.

En la gráfica VI.2.30., se puede observar la variación de la longitud de ruptura en función de temperatura y tiempo del proceso, manteniendo otras variables en sus valores óptimos. En la gráfica VI.2.31., se puede observar la oscilación del valor de longitud de ruptura en función de tiempo y de concentración de peracético, manteniendo otras variables en sus valores óptimos.

Asimismo, se deduce que si se reduce la temperatura de operación (-1), el valor de la longitud de ruptura respecto a su valor óptimo, desciende un 7%, y un 4%, si se opera a la temperatura alta (1).

ÍNDICE DE ESTALLIDO

Los valores calculados del índice de estallido de las pastas de abacá “a la sosa” blanqueadas con la mezcla de ácido peracético y peróxido de hidrógeno en una sola etapa, calculados mediante la ecuación 6.10., reproducen los resultados experimentales con errores menores del 7%, tal y como se muestra en la figura VI.2.32.

De acuerdo con la ecuación 6.10., se observa la interacción significativa entre la temperatura y la concentración de peracético, siendo el tiempo (5,85%) y la concentración de peracético (7,35%) los que más repercuten sobre esta variable dependiente. Asimismo, la concentración del peróxido de hidrógeno no influye sobre esta variable dependiente.

Para conseguir el máximo valor de índice de estallido (3,83 kN/g) hay que trabajar con los valores bajos de temperatura y pH (-1) y medio-bajos de tiempo (-0,28) y medio – altos de concentración de peracético (0,28). En la figura VI.2.32., se puede observar la variación del valor de índice de estallido en función del tiempo de operación y de concentración de peracético.

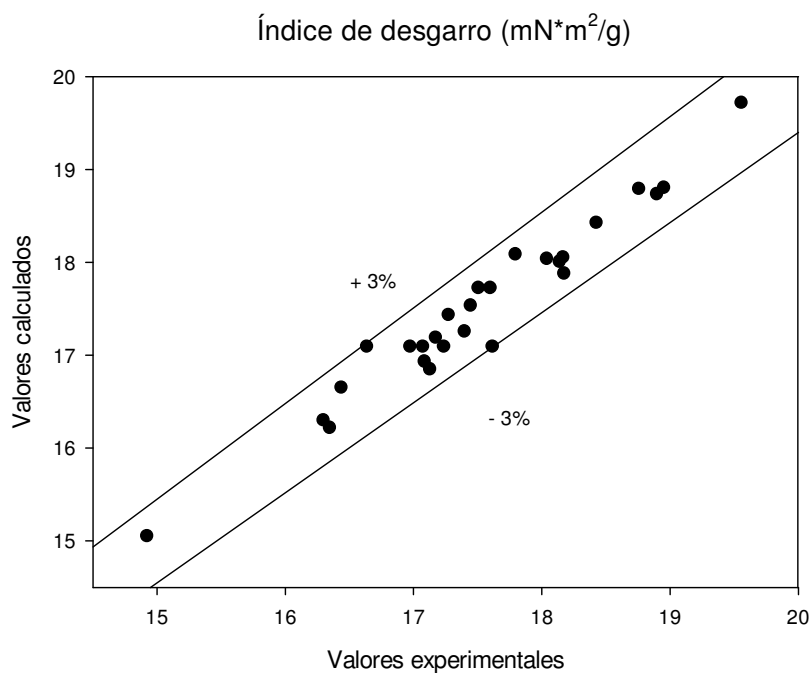


Figura VI.2.24. Índice de desgarro de las pastas de abacá blanqueadas con la mezcla de ácido peracético y peróxido de hidrógeno en una sola etapa calculados mediante la ecuación 6.7. frente a los valores experimentales

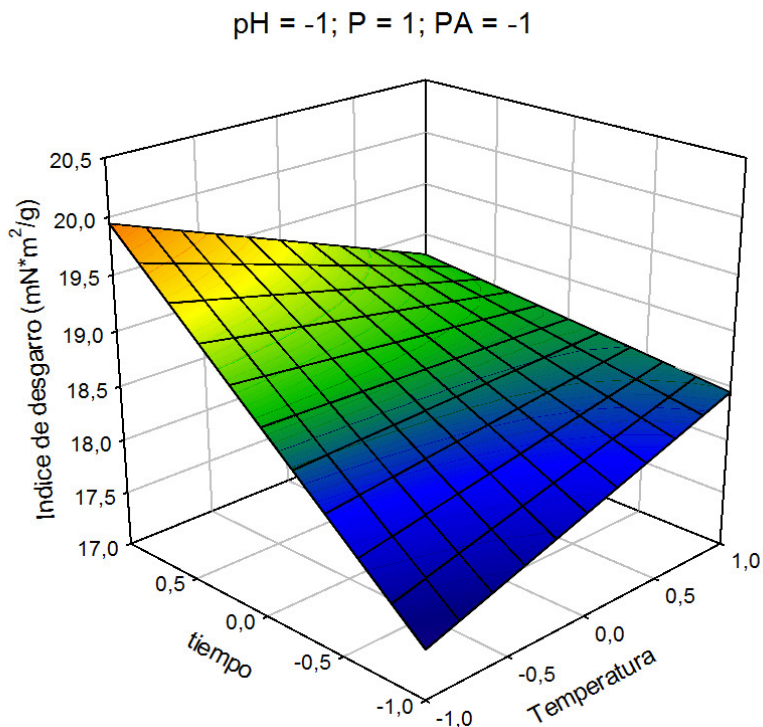


Figura VI.2.25. Variación de índice de desgarro de las pastas de abacá blanqueadas con la mezcla de ácido peracético y peróxido de hidrógeno en una sola etapa, con la concentración de peróxido de hidrógeno y el tiempo de operación manteniendo otras variables independientes en sus valores óptimos

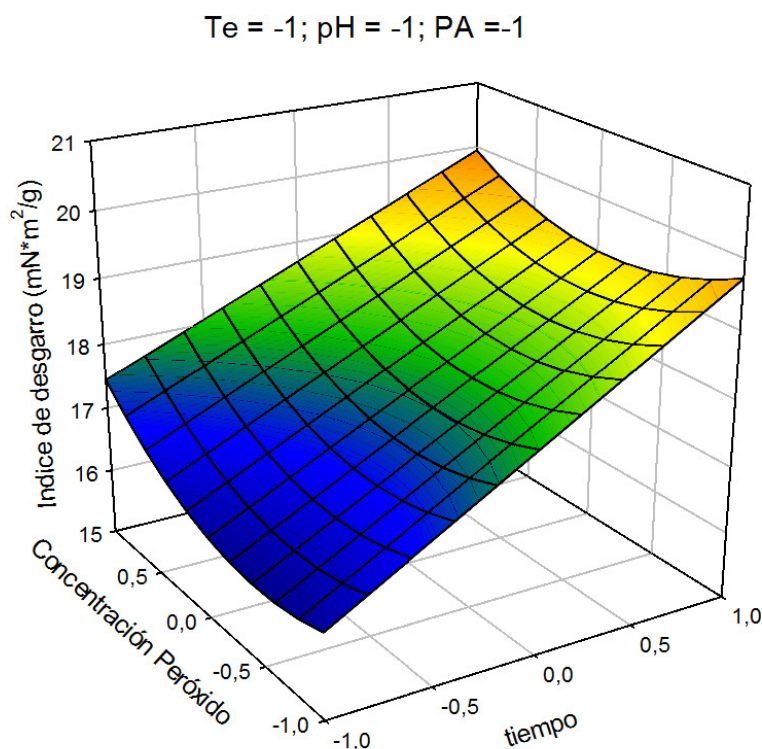


Figura VI.2.26. Variación de índice de desgarro de las pastas de abacá blanqueadas con la mezcla de ácido peracético y peróxido de hidrógeno en una sola etapa, con la concentración de peróxido de hidrógeno y el tiempo de operación manteniendo otras variables independientes en sus valores óptimos

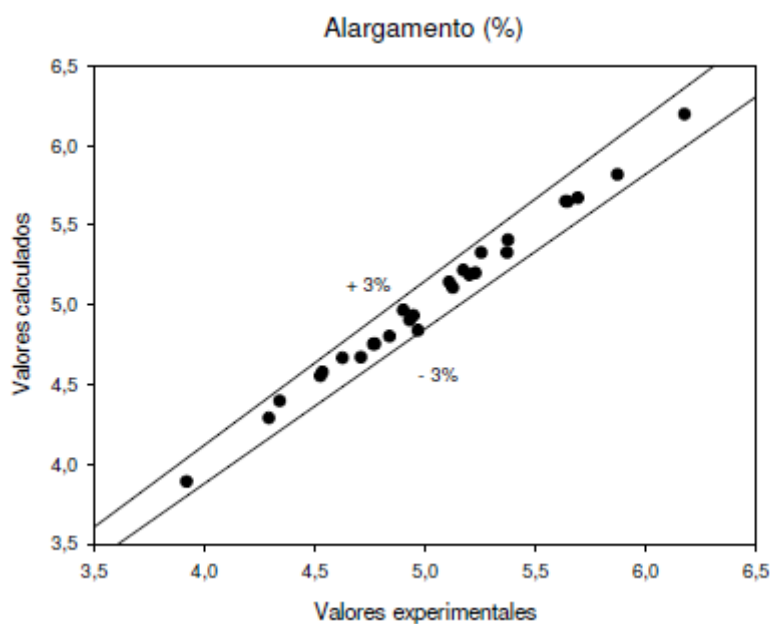


Figura VI.2.27. Alargamiento de las pastas de abacá blanqueadas con la mezcla de ácido peracético y peróxido de hidrógeno un una sola etapa calculados mediante la ecuación 6.8., frente a los valores experimentales

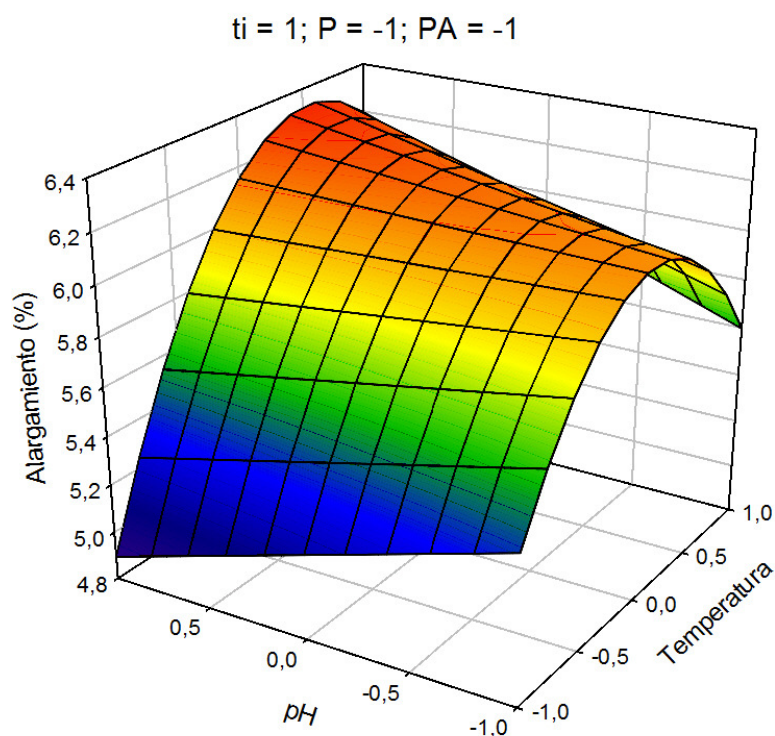


Figura VI.2.28. Variación del alargamiento de las pastas de abacá blanqueadas con la mezcla de ácido peracético y peróxido de hidrógeno en una sola etapa, con la temperatura y el pH de operación manteniendo otras variables independientes en sus valores óptimos

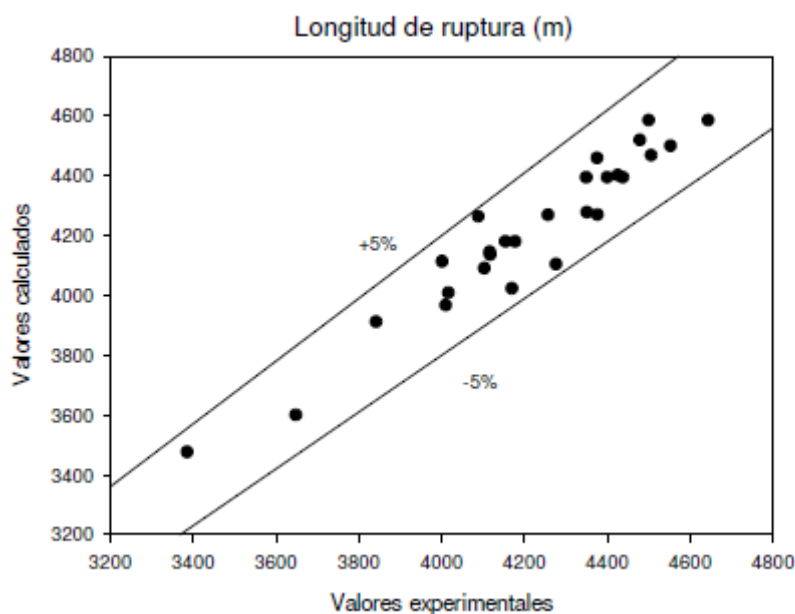


Figura VI.2.29. Longitud de ruptura de las pastas de abacá blanqueadas con la mezcla de ácido peracético y peróxido de hidrógeno un una sola etapa calculados mediante la ecuación 6.9., frente a los valores experimentales

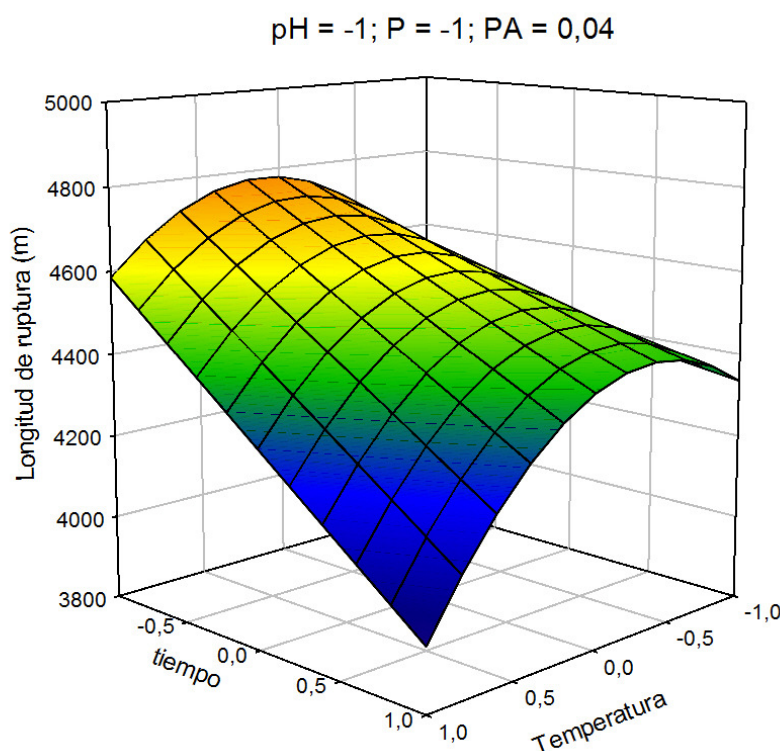


Figura VI.2.30. Variación de la longitud de ruptura de las pastas de abacá blanqueadas con la mezcla de ácido peracético y peróxido de hidrógeno en una sola etapa, con la temperatura y el tiempo de operación manteniendo otras variables independientes en sus valores óptimos

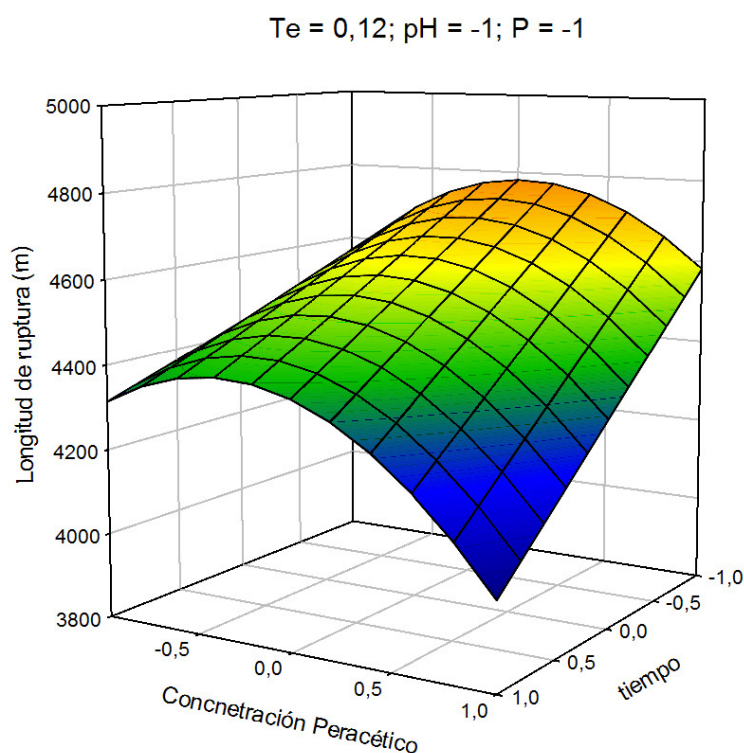


Figura VI.2.31. Variación de la longitud de ruptura de las pastas de abacá blanqueadas con la mezcla de ácido peracético y peróxido de hidrógeno en una sola etapa, con el tiempo de operación y la concentración de peracético, manteniendo otras variables independientes en sus valores óptimos

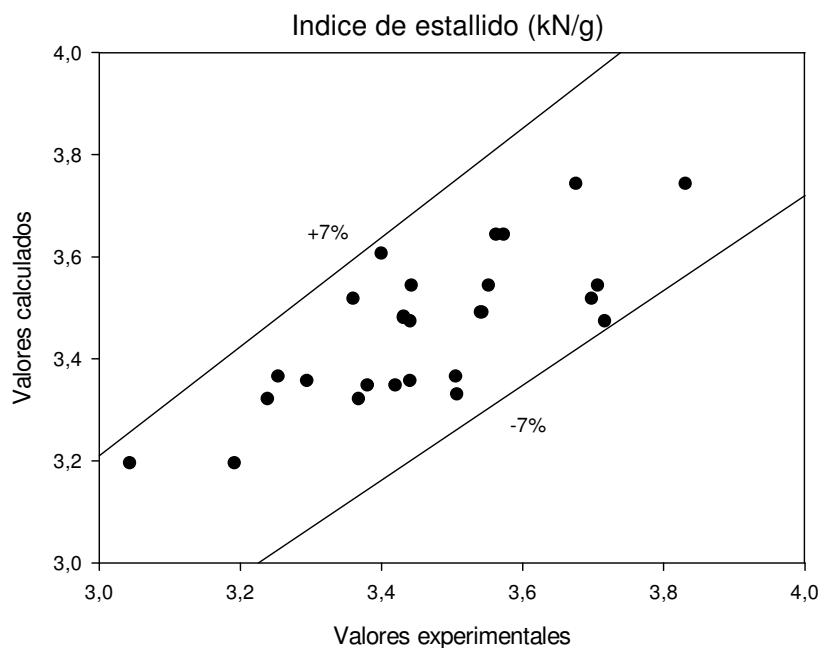


Figura VI.2.32. Índice de estallido de las pastas de abacá blanqueadas con la mezcla de ácido peracético y peróxido de hidrógeno un una sola etapa calculados mediante la ecuación 6.10., frente a los valores experimentales

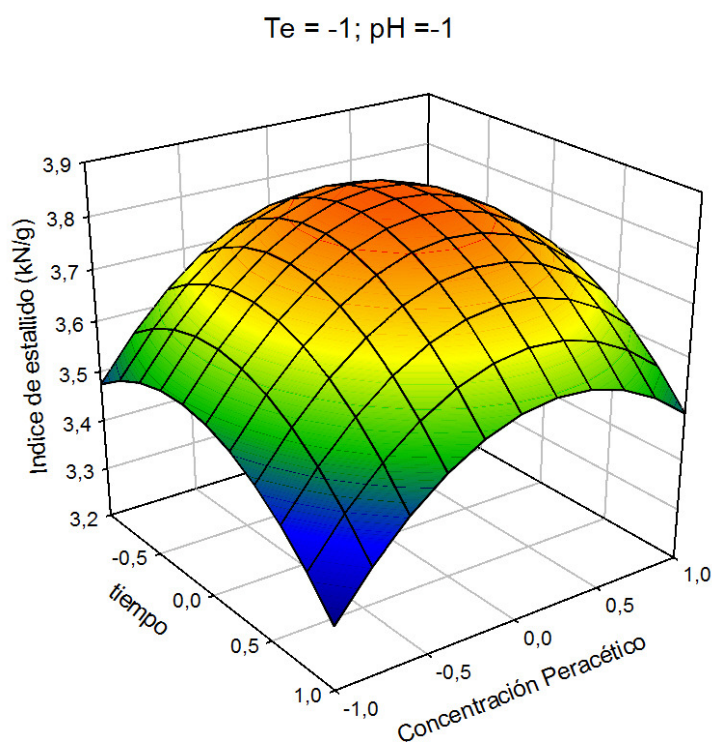


Figura VI.2.33. Variación del índice de estallido de las pastas de abacá blanqueadas con la mezcla de ácido peracético y peróxido de hidrógeno en una sola etapa, con el tiempo de operación y la concentración de peracético, manteniendo otras variables independientes en sus valores óptimos

VI.2.1.3. Condiciones de operación más favorables

Para proponer unas condiciones de operación concretas, de compromiso, de manera que las propiedades de resistencia de las hojas de papel sean lo más aceptables posible, con la mayor blancura posible, y el máximo consumo posible de los reactivos empleados, se procede como se indica a continuación.

De la conjunción de las tablas VI.2.5., VI.2.6., VI.2.8., y VI.2.9., pueden proponerse varias alternativas para los valores de las variables de operación, de manera que se obtengan pastas y hojas de papel con características no muy alejadas de sus valores óptimos, y al mismo tiempo se ahorre energía, reactivos y capital inmovilizado para las instalaciones industriales, al operar con valores de temperatura, tiempo, pH y concentraciones de peróxido y peracético menores que los máximos considerados.

A continuación se describen los casos más recomendables, que se muestran en la tabla VI.2.10., para los supuestos de operar, con:

- A)** Valores de concentración de ácido peracético medio-alto (0,65), de concentración de peróxido de hidrógeno medio-bajo (-0,67), el pH bajo (-0,97), la temperatura alta (1) y el tiempo alto (0,75)
- B)** Valores de concentración de ácido peracético alto (1), de concentración de peróxido de hidrógeno alto (1), el pH alto (1), la temperatura alta (1) y el tiempo alto (0,71)
- C)** Valores de concentración de ácido peracético alto (0,99), de concentración de peróxido de hidrógeno alto (1), el pH alto (1), la temperatura medio-alta (0,55) y el tiempo medio-alto (0,56)
- D)** Valores de concentración de ácido peracético alto (1), de concentración de peróxido de hidrógeno alto (1), el pH bajo (-1), la temperatura medio-baja (-0,3) y el tiempo medio-alto (0,6)
- E)** Valores de concentración de ácido peracético alto (0,83), de concentración de peróxido de hidrógeno alto (1), el pH alto (1), la temperatura baja (-0,67) y el tiempo medio-alto (0,59)

De acuerdo con las tablas VI.2.6., y VI.2.9., de los apartados anteriores (VI.2.1.1. y VI.2.1.2. se puede observar que trabajar bajo las condiciones anteriores supone:

CASO A: El aumento de la economía del proceso al alcanzar bajo consumo de los reactivos de blanqueo por 1 g. de pasta seca. Los valores del grado de refino (24,12 °SR) y de la blancura (81,56%), se desvían en un 4% y 5% de sus valores óptimos, respectivamente. Además se obtiene las hojas de papel con buenas características físico-mecánicas.

CASO B: En este caso se obtiene el valor cerca del óptimo de la blancura (85,71%). El valor de índice kappa (6,59) se desvía un 4% respecto a su valor óptimo. Además, el consumo de reactivos (80,95%), difiere menos del 10% de su valor más deseado, y se obtiene las hojas de papel con buenas propiedades de resistencia.

CASO C: En este caso se obtiene los elevados valores de propiedades físicas de las hojas y del consumo de reactivos que en ambos casos se desvían en menos de un 15% de sus valores óptimos, excepto para el índice de desgarro que difiere en un 18% de su valor óptimo. Asimismo, se obtiene elevado valor de blancura (84,93%) que se desvía el 1% de su valor óptimo.

CASO D: Se obtiene elevados valores de propiedades físicas de las hojas que en ningún caso se desvían más del 13% de sus valores óptimos. Además se obtiene elevado valor de la viscosidad (1617,82 mL/g), que difiere en menos de un 15% de su valor óptimo.

CASO E: Es similar al supuesto D, pero se obtiene mejores resultados de consumo de reactivos. Además el valor de la blancura es más elevado (83,01%), desviándose en un 3% de su valor óptimo. Se consigue aceptable valores de la viscosidad y de consumo de reactivos.

Las alternativas propuestas para los valores de las variables de operación, de manera que se obtengan pastas con características no muy alejadas de sus valores óptimos, permiten un ahorro de energía y consumo de reactivo así como un ahorro del capital inmovilizado para las instalaciones industriales.

Tabla VI.2.10. Valores de las variables dependientes consideradas en el blanqueo de las pastas y sus desviaciones respecto a los valores óptimos, al operar bajo las condiciones de operación que se especifican

| Variable dependiente | | Valor de la variable dependiente y desviación respecto a su valor óptimo | | | | |
|----------------------|------------|--|---------|---------|---------|---------|
| | | Caso a | Caso b | Caso c | Caso d | Caso e |
| VIS | Valor | 1124,01 | 710,93 | 953,24 | 1617,82 | 1332,33 |
| | Desviación | 40,94 | 62,65 | 49,92 | 15,00 | 30,00 |
| IK | Valor | 7,29 | 6,59 | 6,81 | 7,18 | 7,17 |
| | Desviación | 15,08 | 4,01 | 7,50 | 13,35 | 13,23 |
| SR | Valor | 24,12 | 28,86 | 28,68 | 25,44 | 28,48 |
| | Desviación | 4,14 | 24,63 | 23,86 | 9,85 | 23,01 |
| IB | Valor | 81,56 | 85,71 | 84,93 | 81,92 | 83,01 |
| | Desviación | 5,01 | 0,18 | 1,09 | 4,59 | 3,32 |
| mRcPs | Valor | 0,64 | 0,77 | 0,73 | 1,51 | 0,23 |
| | Desviación | -233,55 | -260,08 | -252,34 | -413,33 | -148,20 |
| ERcRi | Valor | 9,89 | 80,95 | 76,47 | 24,29 | 58,71 |
| | Desviación | 89,00 | 10,00 | 14,98 | 73,00 | 34,72 |
| ID | Valor | 16,39 | 15,56 | 16,26 | 17,26 | 17,46 |
| | Desviación | 17,81 | 22,00 | 18,49 | 13,44 | 12,43 |
| AL | Valor | 4,39 | 5,55 | 5,82 | 5,85 | 5,26 |
| | Desviación | 30,55 | 12,16 | 7,95 | 7,40 | 16,85 |
| LR | Valor | 3786,85 | 3679,39 | 4063,49 | 4430,42 | 4534,34 |
| | Desviación | 20,79 | 23,03 | 15,00 | 7,32 | 5,15 |
| IE | Valor | 3,40 | 3,29 | 3,39 | 3,50 | 3,61 |
| | Desviación | 11,09 | 14,14 | 11,35 | 8,41 | 5,61 |

Caso a: temperatura=62,5°C; tiempo =108,85 min...; pH =9,03; concentración de peróxido =0,66%; concentración de peracético=2,97%

Caso b: temperatura=62,5°C; tiempo =107 min...; pH =11; concentración de peróxido =1,5%; concentración de peracético=3,5%

Caso c: temperatura=59,18°C; tiempo=100,27min...; pH =11; concentración de peróxido =1,5%; concentración de peracético=3,49%

Caso d: temperatura=52,76°C; tiempo=102,27min...; pH =9; concentración de peróxido =1,5%; concentración de peracético=3,5%

Caso e: temperatura=49,97°C; tiempo=101,65 min...; pH =11; concentración de peróxido =1,5%; concentración de peracético=3,24%

VI.2.2. Blanqueo TCF de pasta de abacá con la mezcla de peróxido de hidrógeno y perborato sódico en una sola etapa

En este apartado se procede al estudio de un proceso de blanqueo TCF de pasta de abacá “a la sosa”, utilizando como agente de blanqueo una mezcla de perborato sódico y peróxido de hidrógeno.

Los valores considerados para las variables independientes de operación elegidas (temperatura, tiempo de proceso, pH y concentración de peróxido de hidrógeno y perborato sódico), para los veintisiete experimentos que requiere el diseño factorial de experimentos seguido, se presentan en la tabla VI.2.11. La temperatura osciló entre 55 y 85 °C, el tiempo entre 30 y 120 min., el pH entre 9 y 11, la concentración de peróxido de hidrógeno entre 0,5 y 1,5% sobre pasta seca, y la concentración de perborato sódico entre 1 y 5% sobre pasta seca.

Estos valores corresponden a los valores normalizados que se presentan en la tabla VI.2.12.

Los resultados obtenidos para las composiciones de las pastas celulósicas blanqueadas (contenido en lignina, contenido en holocelulosa, contenido en α -celulosa, contenido en cenizas, extraíbles etanol-benceno, extraíbles agua-caliente), se presentan en la tabla VI.2.13. Los resultados que caracterizan a las pastas blanqueadas (grado de refino, índice kappa, viscosidad, blancura, equivalente de consumo de reactivos de blanqueo, porosidad, test de Scott), se presentan en la tabla VI.2.14. Las propiedades de las hojas de papel resultantes (Índice de desgarro, índice de estallido, alargamiento, longitud de ruptura) para cada uno de los experimentos anteriores, se presentan en la tabla VI.2.15.

Los análisis de la porosidad y del test de Scott han sido realizadas en la Universidad de Girona.

Para el estudio de la influencia de las variables del proceso de blanqueo de pasta de abacá “a la sosa” con peróxido de hidrógeno y perborato sódico (temperatura, tiempo, pH y concentración de reactivos) sobre las variables que caracterizan a las pastas blanqueadas, se aplica el análisis de regresión múltiple, tal y como se ha explicado con anterioridad en el Capítulo V (epígrafe V.5), considerando como variables independientes las cinco variables de operación de la tabla VI.2.11.

Esas mismas variables al cuadrado y sus interacciones dos a dos, a la vez que se aplican los datos experimentales de las variables dependientes (que caracterizan a las pastas), de la tabla VI.2.13., de la tabla VI. 2.14, y de la tabla VI. 2.15.

Los valores estimados mediante las ecuaciones anteriores reproducen los resultados experimentales de las distintas variables dependientes consideradas para las pastas, en la mayoría de los casos, con errores menores del 15%.

La selección de los términos estadísticamente significativos se realiza con el criterio de poseer un valor de F (de Snedecor) mayor de 4 y un nivel significación “p” asociado al t-Student.

Se tiene en cuenta además que los intervalos de confianza al 95% para los coeficientes de cada variable o parámetro constante de los modelos, no incluyan al cero.

Tabla VI.2.11. Valores de las variables de operación utilizados en el diseño de experimentos empleado en el blanqueo de las pastas

| ENSAYO | Te (°C) | ti (min) | pH | PB (%) | P (%) |
|--------|---------|----------|----|--------|-------|
| 1 | 85 | 120 | 11 | 5 | 1,5 |
| 2 | 85 | 120 | 11 | 1 | 0,5 |
| 3 | 85 | 120 | 9 | 5 | 0,5 |
| 4 | 85 | 120 | 9 | 1 | 1,5 |
| 5 | 85 | 30 | 11 | 5 | 0,5 |
| 6 | 85 | 30 | 11 | 1 | 1,5 |
| 7 | 85 | 30 | 9 | 5 | 1,5 |
| 8 | 85 | 30 | 9 | 1 | 0,5 |
| 9 | 55 | 120 | 11 | 5 | 0,5 |
| 10 | 55 | 120 | 11 | 1 | 1,5 |
| 11 | 55 | 120 | 9 | 5 | 1,5 |
| 12 | 55 | 120 | 9 | 1 | 0,5 |
| 13 | 55 | 30 | 11 | 5 | 1,5 |
| 14 | 55 | 30 | 11 | 1 | 0,5 |
| 15 | 55 | 30 | 9 | 5 | 0,5 |
| 16 | 55 | 30 | 9 | 1 | 1,5 |
| 17 | 85 | 70 | 10 | 3 | 1 |
| 18 | 55 | 70 | 10 | 3 | 1 |
| 19 | 70 | 120 | 10 | 3 | 1 |
| 20 | 70 | 30 | 10 | 3 | 1 |
| 21 | 70 | 70 | 11 | 3 | 1 |
| 22 | 70 | 70 | 9 | 3 | 1 |
| 23 | 70 | 70 | 10 | 5 | 1 |
| 24 | 70 | 70 | 10 | 1 | 1 |
| 25 | 70 | 70 | 10 | 3 | 1,5 |
| 26 | 70 | 70 | 10 | 3 | 0,5 |
| 27 | 70 | 70 | 10 | 3 | 1 |

Te: Temperatura de trabajo; ti: Tiempo de operación; pH: pH fijado; PB: Porcentaje de perborato sódico respecto a peso de pasta seca; P: Porcentaje de peróxido de hidrógeno respecto a peso de pasta seca.

Tabla VI.2.12. Valores normalizados de las variables de operación utilizadas en el diseño de experimentos empleado en el blanqueo de las pastas

| ENSAYO | X_{Te} | X_{ti} | X_{pH} | X_{PB} | X_P |
|--------|----------|----------|----------|----------|-------|
| 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| 2 | 1 | 1 | 1 | -1 | -1 |
| 3 | 1 | 1 | -1 | 1 | -1 |
| 4 | 1 | 1 | -1 | -1 | 1 |
| 5 | 1 | -1 | 1 | 1 | -1 |
| 6 | 1 | -1 | 1 | -1 | 1 |
| 7 | 1 | -1 | -1 | 1 | 1 |
| 8 | 1 | -1 | -1 | -1 | -1 |
| 9 | -1 | 1 | 1 | 1 | -1 |
| 10 | -1 | 1 | 1 | -1 | 1 |
| 11 | -1 | 1 | -1 | 1 | 1 |
| 12 | -1 | 1 | -1 | -1 | -1 |
| 13 | -1 | -1 | 1 | 1 | 1 |
| 14 | -1 | -1 | 1 | -1 | -1 |
| 15 | -1 | -1 | -1 | 1 | -1 |
| 16 | -1 | -1 | -1 | -1 | 1 |
| 17 | 1 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 18 | -1 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 19 | 0 | 1 | 0 | 0 | 0 |
| 20 | 0 | -1 | 0 | 0 | 0 |
| 21 | 0 | 0 | 1 | 0 | 0 |
| 22 | 0 | 0 | -1 | 0 | 0 |
| 23 | 0 | 0 | 0 | 1 | 0 |
| 24 | 0 | 0 | 0 | -1 | 0 |
| 25 | 0 | 0 | 0 | 0 | 1 |
| 26 | 0 | 0 | 0 | 0 | -1 |
| 27 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |

X_{Te} : Temperatura de trabajo normalizada; X_{ti} : Tiempo de trabajo normalizado; X_{pH} : pH de trabajo normalizado; X_P : Concentración de peróxido de hidrógeno normalizada; X_{PB} : Concentración de perborato sódico normalizada

Tabla VI.2.13. Valores experimentales de la composición de las pastas de abacá “a la sosa” blanqueadas con la mezcla de peróxido de hidrógeno y perborato sódico en una sola etapa

| Ensayo | CZ | EAB | EAC | Lig | Holo | α -cel |
|--------|------|------|------|------|-------|---------------|
| 1 | 1,16 | 0,16 | 0,14 | 0,23 | 98,71 | 87,48 |
| 2 | 1,10 | 0,14 | 2,58 | 0,72 | 95,31 | 83,38 |
| 3 | 1,06 | 0,14 | 1,36 | 0,59 | 96,87 | 85,03 |
| 4 | 0,88 | 0,16 | 1,60 | 0,61 | 97,38 | 81,32 |
| 5 | 0,93 | 0,19 | 1,32 | 0,71 | 99,32 | 80,45 |
| 6 | 1,02 | 0,20 | 2,02 | 0,51 | 96,16 | 82,54 |
| 7 | 1,15 | 0,11 | 1,84 | 0,42 | 97,18 | 83,28 |
| 8 | 0,99 | 0,17 | 0,23 | 0,20 | 97,30 | 87,18 |
| 9 | 1,18 | 0,09 | 1,57 | 0,24 | 97,36 | 84,96 |
| 10 | 1,19 | 0,09 | 1,42 | 0,60 | 98,83 | 87,66 |
| 11 | 0,98 | 0,09 | 3,57 | 0,27 | 96,87 | 86,47 |
| 12 | 0,86 | 0,15 | 0,76 | 0,19 | 97,62 | 90,13 |
| 13 | 1,05 | 0,09 | 1,58 | 0,46 | 98,60 | 89,63 |
| 14 | 0,91 | 0,04 | 1,78 | 0,23 | 97,80 | 87,06 |
| 15 | 1,15 | 0,08 | 0,98 | 0,32 | 98,35 | 88,67 |
| 16 | 0,94 | 0,07 | 0,70 | 0,63 | 96,77 | 87,79 |
| 17 | 0,99 | 0,09 | 1,06 | 0,40 | 97,56 | 87,44 |
| 18 | 1,07 | 0,02 | 0,89 | 0,26 | 98,06 | 91,02 |
| 19 | 1,06 | 0,10 | 0,43 | 0,30 | 98,49 | 90,97 |
| 20 | 1,12 | 0,10 | 0,50 | 0,32 | 98,47 | 87,20 |
| 21 | 1,24 | 0,08 | 0,58 | 0,53 | 98,14 | 86,81 |
| 22 | 1,08 | 0,05 | 0,28 | 0,52 | 98,44 | 86,38 |
| 23 | 1,18 | 0,11 | 1,23 | 0,32 | 98,47 | 87,05 |
| 24 | 1,08 | 0,10 | 1,18 | 0,39 | 98,39 | 83,63 |
| 25 | 1,22 | 0,07 | 1,59 | 0,21 | 98,81 | 83,72 |
| 26 | 1,10 | 0,10 | 1,53 | 0,15 | 98,08 | 84,67 |
| 27 | 1,10 | 0,13 | 1,09 | 0,27 | 98,03 | 87,23 |

CZ: Contenido en cenizas (%), EAB: Extraíbles etanol-benceno (%), EAC: Extraíbles en agua caliente (%), Lig: Contenido en lignina (%), Hol: Contenido en holocelulosa (%), α -cel: Contenido en α -celulosa (%).

Tabla VI.2.14. Valores experimentales de las propiedades de las pastas de abacá “a la sosa, blanqueadas con la mezcla de peróxido de hidrógeno y perborato sódico en una sola etapa

| Ensayo | VIS | IK | SR | IB | mRcPs | RcRi | Scott | P |
|--------|------|------|-------|-------|--------|-------|--------|-------|
| 1 | 1177 | 7,71 | 23,25 | 79,40 | 102,58 | 54,45 | 239,49 | 8,5 |
| 2 | 1229 | 7,30 | 24,50 | 72,91 | 30,38 | 61,45 | 273,81 | 11 |
| 3 | 1330 | 7,99 | 23,50 | 75,36 | 90,61 | 69,94 | 263,29 | 10 |
| 4 | 1431 | 7,61 | 24,50 | 73,81 | 59,21 | 54,69 | 251,38 | 8 |
| 5 | 1379 | 7,44 | 23,50 | 70,16 | 65,29 | 50,40 | 261,42 | 9 |
| 6 | 1453 | 8,13 | 25,25 | 72,14 | 47,56 | 43,93 | 256,67 | 7,75 |
| 7 | 1424 | 8,92 | 25,00 | 70,69 | 81,79 | 43,42 | 258,34 | 9 |
| 8 | 1460 | 8,18 | 24,00 | 67,17 | 27,90 | 56,44 | 240,78 | 8 |
| 9 | 1653 | 7,82 | 28,25 | 72,41 | 49,44 | 38,16 | 256,86 | 8,75 |
| 10 | 1434 | 7,94 | 27,25 | 71,56 | 47,91 | 44,26 | 266,06 | 8 |
| 11 | 1555 | 9,10 | 23,00 | 71,58 | 76,50 | 40,61 | 249,19 | 9,75 |
| 12 | 1434 | 9,20 | 23,75 | 67,90 | 29,32 | 59,31 | 256,23 | 8 |
| 13 | 1411 | 8,51 | 24,75 | 70,21 | 51,04 | 27,10 | 250,19 | 10,25 |
| 14 | 1292 | 7,74 | 27,25 | 66,85 | 21,91 | 44,32 | 261,20 | 8,75 |
| 15 | 1480 | 7,65 | 24,50 | 67,24 | 37,09 | 28,63 | 250,01 | 8,25 |
| 16 | 1463 | 8,83 | 24,50 | 66,40 | 42,97 | 39,69 | 244,03 | 10 |
| 17 | 1459 | 7,75 | 24,75 | 72,68 | 50,46 | 42,44 | 262,87 | 8,5 |
| 18 | 1482 | 8,33 | 25,25 | 70,75 | 46,88 | 39,43 | 267,29 | 9 |
| 19 | 1488 | 8,00 | 27,00 | 73,92 | 53,35 | 44,86 | 282,32 | 11 |
| 20 | 1451 | 8,40 | 26,50 | 71,89 | 37,49 | 31,53 | 265,32 | 10 |
| 21 | 1505 | 7,56 | 25,00 | 73,90 | 46,50 | 39,11 | 264,73 | 7 |
| 22 | 1533 | 8,28 | 25,25 | 71,07 | 56,23 | 47,29 | 255,92 | 6,5 |
| 23 | 1270 | 8,22 | 23,75 | 72,85 | 60,10 | 37,81 | 246,48 | 8,25 |
| 24 | 1420 | 8,34 | 24,75 | 70,07 | 42,84 | 54,33 | 249,81 | 8,5 |
| 25 | 1399 | 7,98 | 26,00 | 75,17 | 68,03 | 45,87 | 263,76 | 8,25 |
| 26 | 1372 | 8,38 | 24,25 | 70,93 | 35,69 | 39,88 | 262,17 | 8,25 |
| 27 | 1385 | 8,62 | 24,50 | 70,14 | 51,93 | 43,68 | 265,33 | 8 |

VIS: Viscosidad (mL/g), IK: Índice kappa, SR: Grado de refino (°SR), IB: Blancura (%), mRcPs: mili equivalente del reactivo consumido por pasta seca (meq/g p.s.), RcRi: Equivalente de la relación reactivo empleado/reactivo consumido (%), Scott: Test de Scott (J/m²) P: Porosidad (s)

Tabla VI.2.15. Valores experimentales de las propiedades de hojas de papel obtenidas a partir de las pastas de abacá “a la sosa” blanqueadas con la mezcla de peróxido de hidrógeno y perborato sódico en una sola etapa

| Ensayo | ID | AL | LR | IE |
|--------|--------|------|---------|------|
| 1 | 315,44 | 2,85 | 3651,60 | 2,82 |
| 2 | 304,83 | 3,62 | 3781,52 | 3,00 |
| 3 | 378,98 | 2,74 | 3253,23 | 3,00 |
| 4 | 310,90 | 3,54 | 3929,32 | 3,15 |
| 5 | 273,53 | 3,43 | 3733,19 | 3,12 |
| 6 | 316,36 | 3,50 | 3999,63 | 3,33 |
| 7 | 326,36 | 3,92 | 4216,48 | 3,26 |
| 8 | 342,56 | 3,85 | 4028,48 | 3,38 |
| 9 | 289,19 | 3,88 | 4462,92 | 3,45 |
| 10 | 340,46 | 4,03 | 4413,10 | 3,45 |
| 11 | 301,24 | 3,99 | 4049,23 | 3,19 |
| 12 | 368,95 | 4,21 | 4049,38 | 3,28 |
| 13 | 320,23 | 4,49 | 4107,60 | 3,40 |
| 14 | 370,97 | 3,64 | 4462,29 | 3,68 |
| 15 | 342,20 | 3,94 | 4064,92 | 3,61 |
| 16 | 297,38 | 3,65 | 4378,68 | 3,47 |
| 17 | 292,85 | 3,59 | 3998,24 | 3,12 |
| 18 | 301,26 | 4,13 | 4265,18 | 3,39 |
| 19 | 341,31 | 3,60 | 4023,49 | 3,56 |
| 20 | 340,11 | 3,76 | 4171,25 | 3,70 |
| 21 | 314,68 | 3,63 | 4257,94 | 3,41 |
| 22 | 328,99 | 3,74 | 4140,32 | 3,37 |
| 23 | 279,54 | 3,48 | 4106,84 | 3,17 |
| 24 | 293,75 | 3,65 | 4315,62 | 3,26 |
| 25 | 350,25 | 4,15 | 4408,54 | 3,51 |
| 26 | 361,86 | 4,09 | 4210,28 | 3,44 |
| 27 | 318,32 | 3,81 | 4172,84 | 3,42 |

ID: Índice de desgarro (mNm²/g), AL: Alargamiento (%), LR: Longitud de ruptura (m), IE: Índice de estallido (kN/g), P: IB: Blancura de las hojas (%),

VI.2.2.1. Características de la composición de las pastas celulósicas blanqueadas

Al ajustar los datos experimentales de la tabla VI.2.13. a un modelo polinómico de segundo grado mediante un programa de regresión múltiple, para las distintas variables dependientes, las ecuaciones relacionadas con las propiedades de las pastas son las siguientes:

$$\text{Holo} = 98.3673 - 0.2484X_{Te} + 0.1915X_{pH} + 0.3432X_{PB} - 0.8085X_{Te}^2 + 0.3614X_{Te}X_{PB} - 0.2969X_{Ti}X_{PB} + 0.5430X_{Ti}X_P + 0.3555X_{pH}X_{PB} + 0.2798X_{pH}X_P \quad 6.11.$$

$$\alpha\text{-cel} = 87,1254 - 1,9609X_{Te} + 1,9436X_{Te}^2 + 1,8017X_{Ti}^2 - 1,9471X_{PB}^2 - 3,0891X_P^2 + 1,4766X_{pH}X_P + 1,0114X_{PB}X_P \quad 6.12.$$

$$\text{Lig} = 0.3119 + 0.0661X_{Te} + 0.0265X_{pH} - 0.0294X_{PB} + 0.0330X_P + 0.2108X_{pH}^2 + 0.0415X_{PB}^2 - 0.1304X_P^2 + 0.0398X_{Te}X_{Ti} + 0.0139X_{Te}X_{pH} + 0.0163X_{Te}X_{PB} - 0.0895X_{Te}X_P - 0.0127X_{Ti}X_{pH} - 0.0713X_{Ti}X_{PB} - 0.0350X_{Ti}X_P - 0.0249X_{pH}X_{PB} - 0.0453X_{pH}X_P - 0.0927X_{PB}X_P \quad 6.13.$$

$$\text{CZ} = 1.1299 + 0.0393X_{pH} + 0.0493X_{PB} - 0.0956X_{Te}^2 + 0.0725X_{Ti}X_{pH} - 0.0357X_{pH}X_{PB} + 0.0247X_{pH}X_P \quad 6.14.$$

$$\text{EAB} = 0.0781 + 0.0355X_{Te} + 0.0217X_{Ti}^2 + 0.0240X_{PB}^2 - 0.0137X_{Te}X_{Ti} + 0.0121X_{Te}X_{pH} - 0.0109X_{Ti}X_{pH} + 0.0119X_{pH}X_{PB} + 0.0120X_{pH}X_P \quad 6.15.$$

$$\text{EAC} = 0.8052 + 0.6704X_P^2 - 0.3009X_{Te}X_{PB} - 0.2830X_{Ti}X_{pH} - 0.4780X_{pH}X_{PB} - 0.4039X_{pH}X_P \quad 6.16.$$

Donde CZ representa contenido en cenizas (%), EAB los extraíbles etanol-benceno (%), EAC los extraíbles en agua caliente (%), Lig el contenido en lignina (%), Holo el contenido en holocelulosa (%), α -cel el contenido en α -celulosa (%). X_{Te} la temperatura normalizada, X_{Ti} el tiempo de proceso normalizado, X_{pH} el pH normalizado, X_{PB} la concentración de perborato sódico normalizada y X_P la concentración de peróxido de hidrógeno normalizada.

El modelo ensayado proporciona un buen ajuste de los datos experimentales al modelo polinómico considerado. Los valores de R-múltiple, R^2 de las ecuaciones 6.2.11. a 6.2.16., En la tabla VI.2.16., se presentan los valores de F de Snedecor, los mayores de p, los menores de t de Student, r múltiple y r cuadrado para las ecuaciones anteriores.

Tabla VI.2.16. Valores de parámetros estadísticos para las ecuaciones que relacionan las variables dependientes de las pastas blanqueadas con las variables de operación

| Variable dependiente | Parámetros estadísticos | | | | |
|----------------------|-------------------------|--------|----------------|---------|----------------|
| | F de Snedecor | P < | T de Student > | R mult. | R ² |
| Holo | 17,66 | 0,0323 | 2,33 | 0,9505 | 0,9034 |
| α -cel | 15,76 | 0,0302 | 2,34 | 0,9236 | 0,8531 |
| Lig | 104,9637 | 0,0352 | 2,48 | 0,9975 | 0,9950 |
| CZ | 19,6532 | 0,041 | 2,18 | 0,9247 | 0,8550 |
| EAB | 14,3082 | 0,0611 | 2,00 | 0,9296 | 0,8641 |
| EAC | 16,6713 | 0,0065 | 3,02 | 0,8937 | 0,7988 |

Actuando de forma similar, que en los apartados anteriores (VI.2.1.1., y VI.2.2.2.) para determinar qué valores de variables independientes proporcionan resultados óptimos de variables dependientes de las pastas, se ha aplicado la programación no lineal múltiple [290] siguiendo el método de More y Toraldo [291].

En la tabla VI.2.17., se muestran los valores óptimos y los correspondientes valores requeridos para las variables independientes, encontrados al utilizar la programación no lineal múltiple, mediante el método de More y Toraldo señalado antes.

Tabla VI.2.17. Valores de las variables de operación en el blanqueo, para obtener valores óptimos para las variables dependientes relacionadas con las pastas blanqueadas.

| Variable dependiente | Valor óptimo de la variable dependiente (máximo o mínimo*) | Valores normalizados de las variables independientes para obtener valores óptimos de las variables dependientes | | | | |
|----------------------|--|---|----------|----------|----------|-------|
| | | X_{Te} | X_{ti} | X_{pH} | X_{PB} | X_P |
| Holo | 99,82 | 0,07 | -1 | 1 | 1 | -1 |
| α -cel | 93,02 | -1 | -1 | -1 | -0,065 | -0,25 |
| LIG | -0,01 | -1 | 1 | 0,17 | 1 | 1 |
| CZ | 0,81 | -1 | 1 | -1 | -1 | 1 |
| EAB | 0,02 | -1 | -0,06 | 1 | -0,25 | -1 |
| EAC | -0,32 | -1 | -1 | -1 | -1 | -0,30 |

Los valores de las oscilaciones de las variables dependientes al alterar las variables de operación, se pueden obtener de las ecuaciones 6.11. a 6.16., en el intervalo considerado para las variables independientes, al ir cambiando cada una de las variables independientes y manteniendo las restantes en sus valores óptimos. Así, en la tabla VI.2.18., se presentan los valores de los porcentajes de desviación máximas respecto a sus valores óptimos calculados para las variables dependientes consideradas. De este modo se puede determinar qué variables independientes influyen en mayor o menor medida sobre las variables dependientes consideradas.

De ahí que, de forma general, podamos concluir que dentro de los rangos de operación estudiados, la temperatura es la variable independiente que menos repercute sobre los valores de variables dependientes analizadas, con la excepción del contenido en extraíbles etanol – benceno, que en este caso es la variable más influyente.

Tabla VI.2.18. Valores de las variaciones máximas de las variables dependientes al cambiar una variable de operación manteniendo los restantes en sus valores óptimos, expresados como porcentaje de desviación respecto al óptimo

| Variable dependiente | Valores normalizados de las variables independientes para obtener las desviaciones máxima de las variables dependientes respecto al óptimo, al variar una variable de operación manteniendo las restantes en sus valores óptimos | | | | |
|--------------------------------|--|----------|----------|----------|---------|
| | X_{Te} | X_{ti} | X_{pH} | X_{PB} | X_P |
| Holo | 0,93% | 1,68% | 0,54% | 1,45% | 0,00% |
| α-cel | 4,73% | 1,94% | 0,79% | 2,37% | 5,19% |
| CZ | 11,76% | 17,84% | 24,53% | 20,92% | 6,08% |
| EAB | 572,60% | 145,21% | 319,47% | 220,70% | 141,72% |

Los valores del contenido en holocelulosa, calculados mediante la ecuación 6.11., reproducen los resultados experimentales con errores menores del 1%, tal y como se muestra en la figura VI.2.34.

Para alcanzar el máximo valor posible de contenido en holocelulosa (99,82%), hay que trabajar con valores altos de pH y de concentración de perborato sódico (1), con un valor medio de temperatura (0,07), y con valores bajos (-1) de tiempo y de concentración de peróxido de hidrógeno.

El análisis de la ecuación del contenido en holocelulosa (*Ec. 6.11.*) confirma interacciones significativas entre la temperatura y la concentración del perborato, el tiempo y la concentración del perborato, el tiempo y la concentración de peróxido, el pH y la concentración del peróxido, el pH y la concentración del peróxido además del tiempo al cuadrado, siendo el tiempo de operación (1,68%) y la concentración de perborato sódico (1,45%), las variables de operación que más repercuten sobre el valor del contenido en holocelulosa. La concentración de peróxido de hidrógeno, de acuerdo con la ecuación 6.11., y con la tabla VI.2.18., es la variable que menos influye sobre esta variable independiente. De ahí, que en la gráfica VI.2.35., se pueda observar, que el mayor cambio del valor de esta variable dependiente, se produce cuando disminuye la concentración de perborato sódico y aumenta el tiempo de operación.

En la gráfica VI.2.36., se observa la variación del contenido en holocelulosa en función de la variable que más (tiempo), y menos (concentración de peróxido) influye sobre el valor de esta variable dependiente. De ahí que, se pueda observar que el cambio de la concentración de peróxido de hidrógeno del valor bajo (-1) a alto (1), manteniendo las otras variables en sus valores óptimos, supone un cambio del contenido en holocelulosa de un 0,6% respecto al óptimo.

Los valores del contenido en α -celulosa, calculados mediante la ecuación 6.12., reproducen los resultados experimentales con errores menores del 3%, tal y como se muestra en la figura VI.2.37.

Para la ecuación del contenido en α -celulosa (*Ec.6.12*), se observa interacciones significativas entre el pH y concentración del peróxido, la concentración del peróxido y del perborato, además del tiempo, de la temperatura, y de la concentración del perborato al cuadrado. De ahí que el valor óptimo del contenido en α -celulosa (93,02%), se alcance actuando en valores bajos de temperatura (-1), bajos (-1) o altos (1) de tiempo y pH, medios de concentración de perborato sódico (-0,07) y medio-bajos (-0,25), o bien, medio-altos (0,25) de peróxido de hidrógeno, siendo la temperatura y la concentración del peróxido las variables más influyente, de forma que se puede observar en la figura VI.2.38.

Los valores del contenido en lignina, calculados mediante la ecuación 6.13., reproducen los resultados experimentales, en la mayoría de los casos, con errores menores del 7%, tal y como se muestra en la figura VI.2.39.

Como se puede observar en la tabla VI.2.17., el valor óptimo del contenido en lignina es negativo, lo que se debe a los valores experimentales bajos de esta variable dependiente. No obstante, de acuerdo con la figura VI.2.19., y con la ecuación 6.13., esta variable dependiente se ajusta al modelo de predicción aplicado. De ahí que, se haya decidido eliminarla de la tabla VI.2.18., considerando la desviación respecto al óptimo como insignificante.

Los valores óptimos del contenido en lignina se consiguen trabajando con un valor bajo de temperatura, un valor medio de pH (0,17) y valores altos del resto de variables independientes consideradas. El tiempo de operación y la concentración de perborato son las variables de operación que mas influyen sobre el valor del contenido en lignina. En la grafica VI.2.40., se puede observar como disminuye el contenido de la lignina a medida que aumenta el tiempo de operación y la concentración de perborato.

Los resultados presentados en las tablas VI.2.17., y VI.2.18., se obtienen al utilizar similares procedimientos a los aplicados en los casos de contenido en holocelulosa, α -celulosa, y lignina, para las otras variables dependientes consideradas.

De este modo, los valores del contenido en cenizas, calculados mediante la ecuación 6.14., reproducen los resultados experimentales, con errores menores del 8%, tal y como se muestra en la figura VI.2.41.

Para obtener la pasta con el mínimo contenido en cenizas de acuerdo con la ecuación 6.14., hay que operar con los valores bajos (-1) o altos (1) de temperatura, bajos de pH y de concentración de perborato sódico (-1), y con valores altos de otras variables independientes (1).

Esta variable dependiente es más sensible a los cambios de tiempo, pH, y de concentración de perborato, que a los cambios de temperatura de proceso y de concentración de peróxido, tal y como se muestra en las figuras VI.2.42.- VI.2.43.

Los valores calculados del contenido en extraíbles etanol – benceno y en agua caliente calculados mediante las ecuaciones 6.15. y 6.16., reproducen los resultados experimentales con la desviación respecto a los resultados estimados por las ecuaciones anteriores, en menos de 0,05 y de 0,5 unidades, respectivamente. Estos resultados se puede observar en las gráficas VI.2.44.- VI.2.45.

Como se puede observar en la tabla VI.2.17., el valor óptimo del contenido en extraíbles en agua caliente es negativo, lo que se debe a los bajos valores experimentales de esta variable dependiente. No obstante, de acuerdo con la figura VI.2.45., y VI.46., y con la ecuación 7.16., esta variable dependiente se ajusta al modelo de predicción aplicado. De ahí que, se haya decidido eliminarla de la tabla VI.2.18., considerando la desviación respecto al óptimo como mínima.

A fin de que el valor de extraíbles en etanol-benceno sea óptimo (0,02%) hay que aplicar bajas condiciones de operación de temperatura y de concentración de peróxido, de medias de tiempo (-0,06) y medio-bajas de concentración de perborato (-0,25), manteniendo el valor elevado del pH. Asimismo, el óptimo contenido en extraíbles en agua caliente, se consigue trabajando con un valor medio-bajo (-0,3), de la concentración de peróxido y valores bajos de restantes variables independientes (-1); o bien, el valor medio alto (0,3) de la concentración de peróxido y valores altos (1) de otras variables independientes. En las gráficas VI.2.46 y VI.2.47., se puede observar las variaciones de los valores de estas variables dependientes en función de las variables de operación más influyentes.

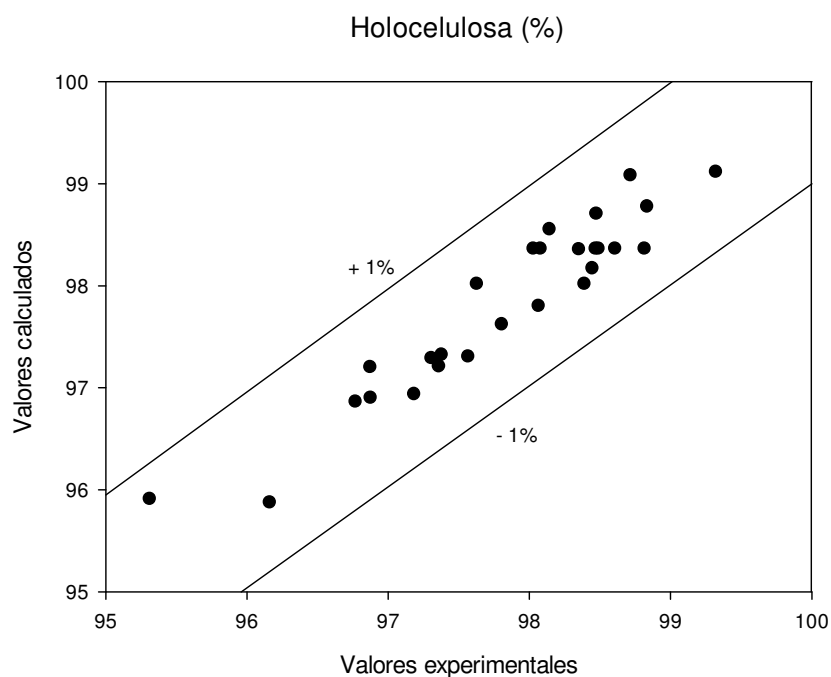


Figura VI.2.34. Contenido en holocelulosa de pastas de abacá blanqueadas con la mezcla de perborato sódico y peróxido de hidrógeno en una sola etapa calculados mediante la ecuación 6.11., frente a los valores experimentales

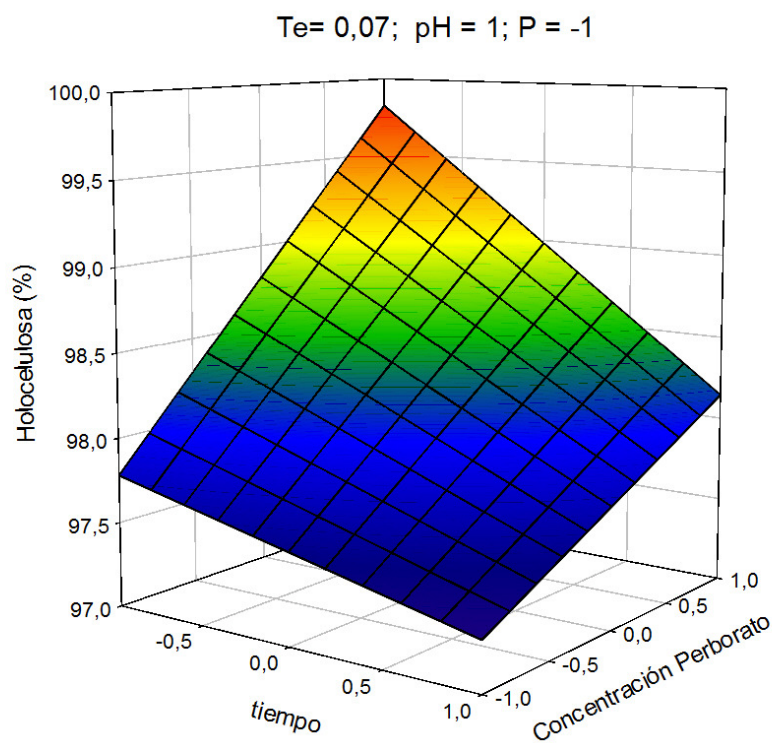


Figura VI.2.35. Variación del contenido en holocelulosa de las pastas de abacá blanqueadas con la mezcla de perborato sódico y peróxido de hidrógeno en una sola etapa, con el tiempo de operación y la concentración de perborato, manteniendo otras variables independientes en sus valores óptimos

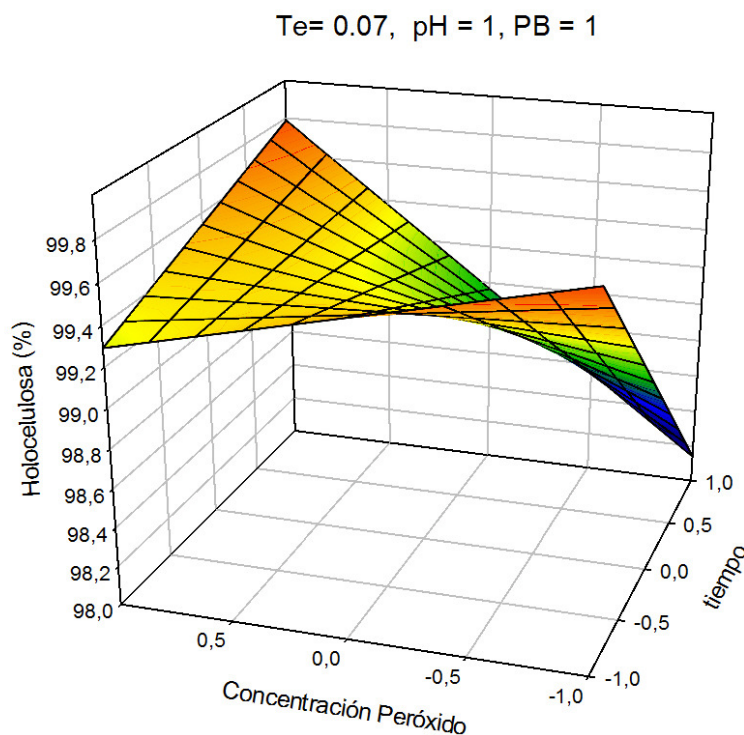


Figura VI.2.36. Variación del contenido en holocelulosa de las pastas de abacá blanqueadas con la mezcla de perborato sódico y peróxido de hidrógeno en una sola etapa, con el tiempo de operación y la concentración de peróxido, manteniendo otras variables independientes en sus valores óptimos

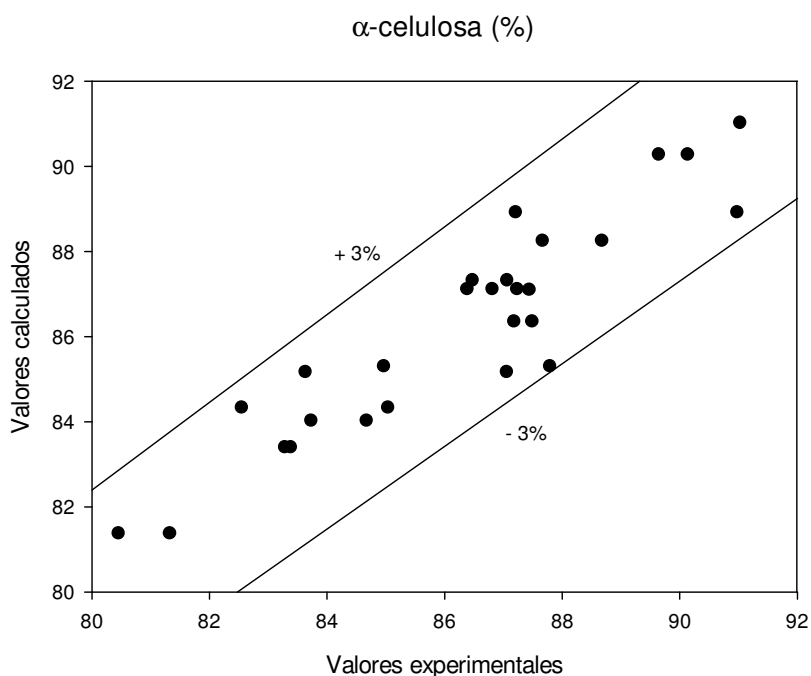


Figura VI.2.37. Contenido en α -celulosa de pastas de abacá blanqueadas con la mezcla de perborato sódico y peróxido de hidrógeno en una sola etapa calculados mediante la ecuación 6.12., frente a los valores experimentales

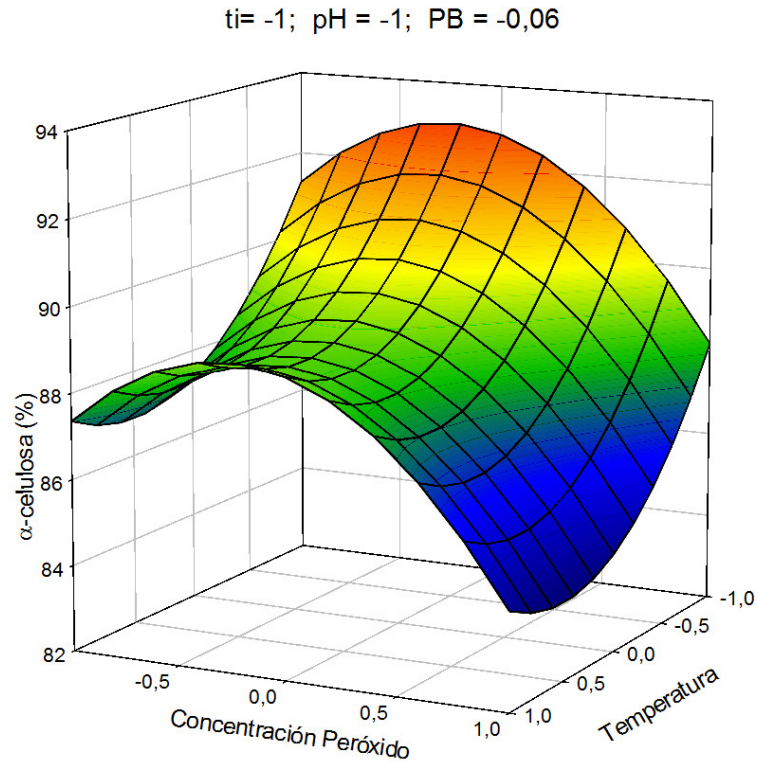


Figura VI.2.38. Variación del contenido en α -celulosa de las pastas de abacá blanqueadas con la mezcla de perborato sódico y peróxido de hidrógeno en una sola etapa, con la temperatura de operación y la concentración de peróxido, manteniendo otras variables independientes en sus valores óptimos

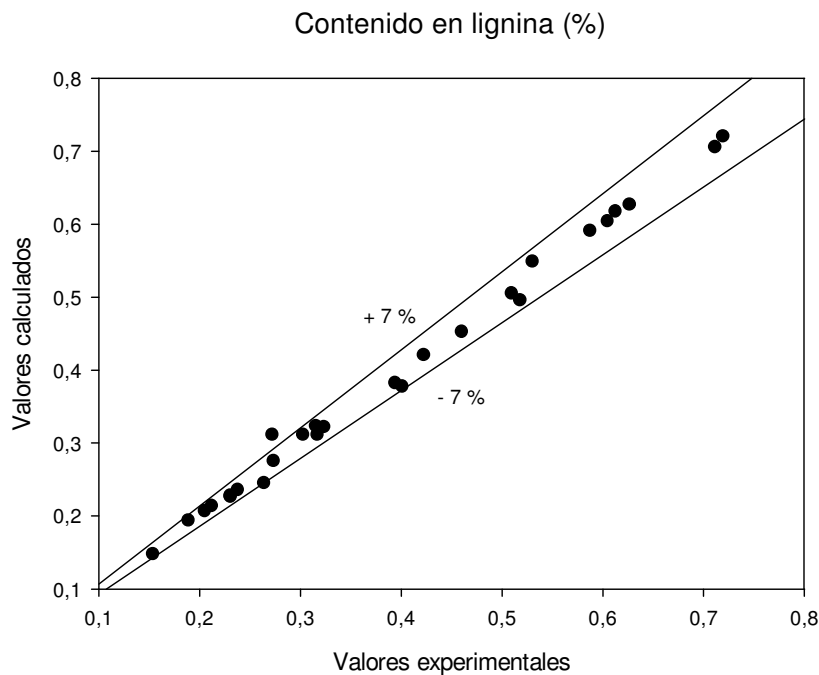


Figura VI.2.39. Contenido en lignina de pastas de abacá blanqueadas con la mezcla de perborato sódico y peróxido de hidrógeno un una sola etapa calculados mediante la ecuación 6.12., frente a los valores experimentales

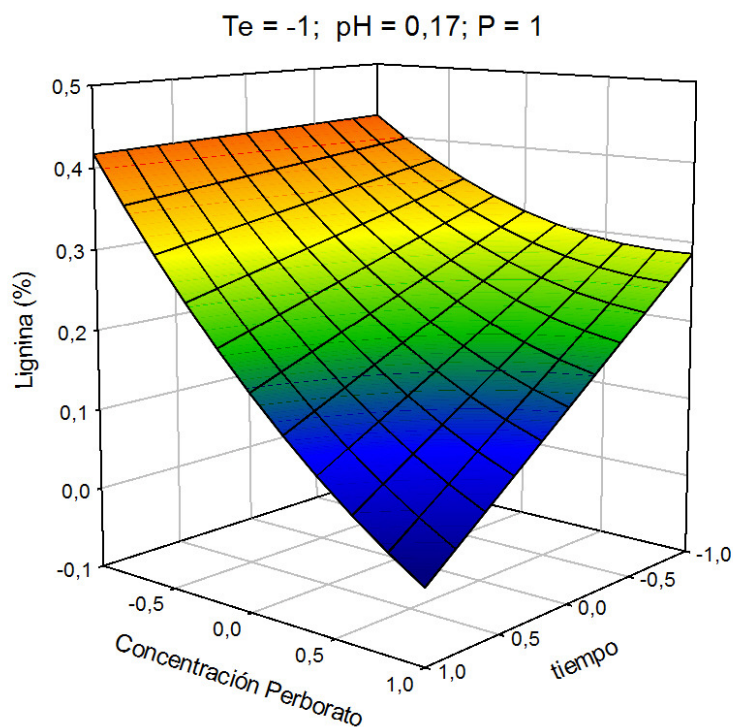


Figura VI.2.40. Variación del contenido en lignina de las pastas de abacá blanqueadas con la mezcla de perborato sódico y peróxido de hidrógeno en una sola etapa, con el tiempo de operación y la concentración de perborato, manteniendo otras variables independientes en sus valores óptimos

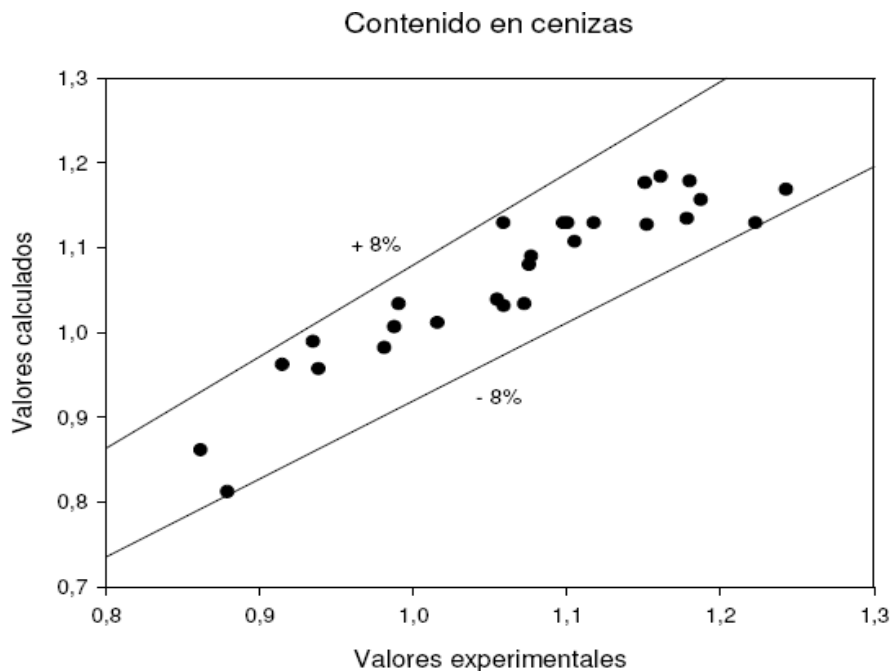


Figura VI.2.41. Contenido en cenizas de las pastas de abacá blanqueadas con la mezcla de perborato sódico y peróxido de hidrógeno en una sola etapa calculados mediante la ecuación 6.14. frente a los valores experimentales.

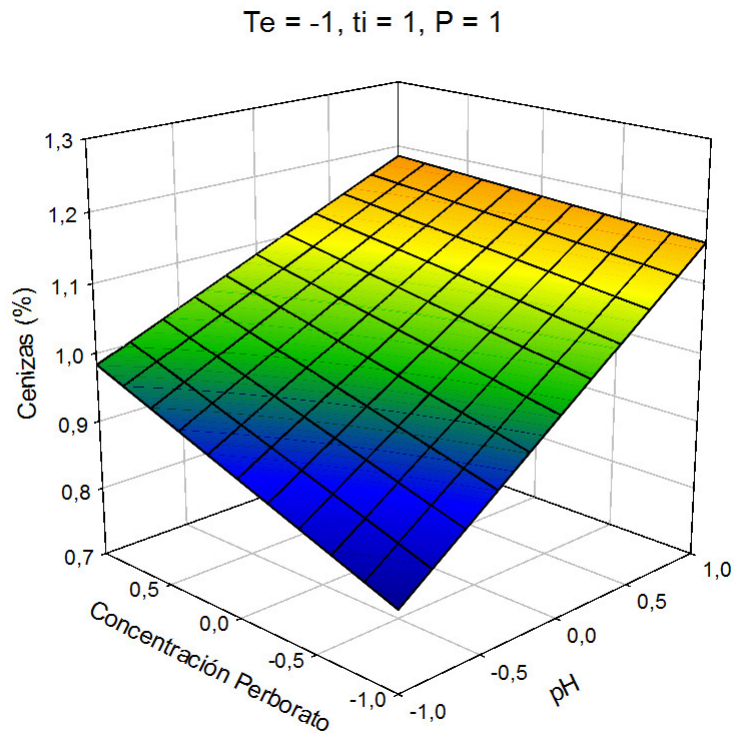


Figura VI.2.42. Variación del contenido en cenizas de las pastas de abacá blanqueadas con la mezcla de perborato sódico y peróxido de hidrógeno en una sola etapa, con el pH de operación y la concentración de perborato, manteniendo otras variables independientes en sus valores óptimos

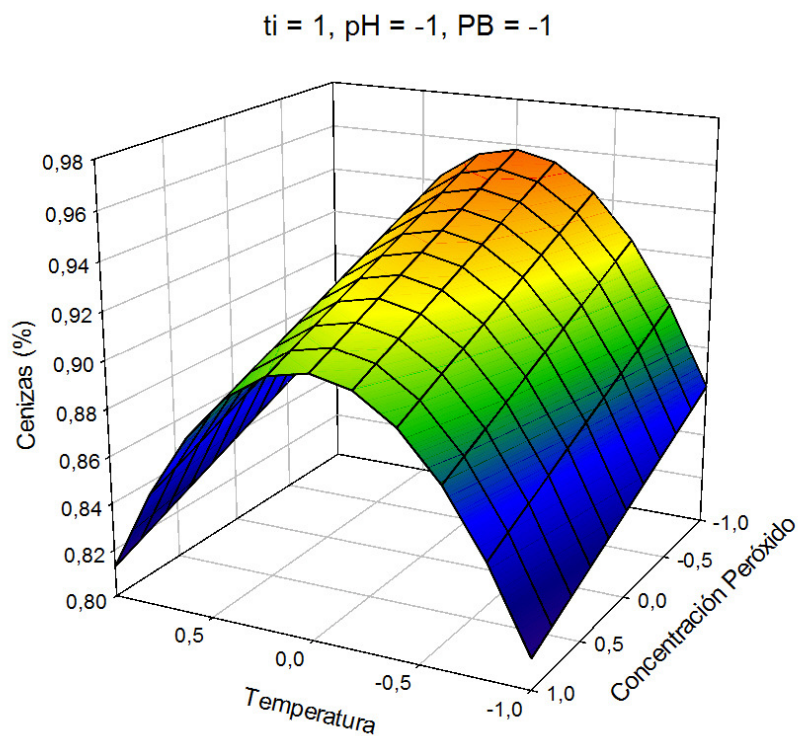


Figura VI.2.43. Variación del contenido en cenizas de las pastas de abacá blanqueadas con la mezcla de perborato sódico y peróxido de hidrógeno en una sola etapa, con la temperatura de operación y la concentración de peróxido, manteniendo otras variables independientes en sus valores óptimos

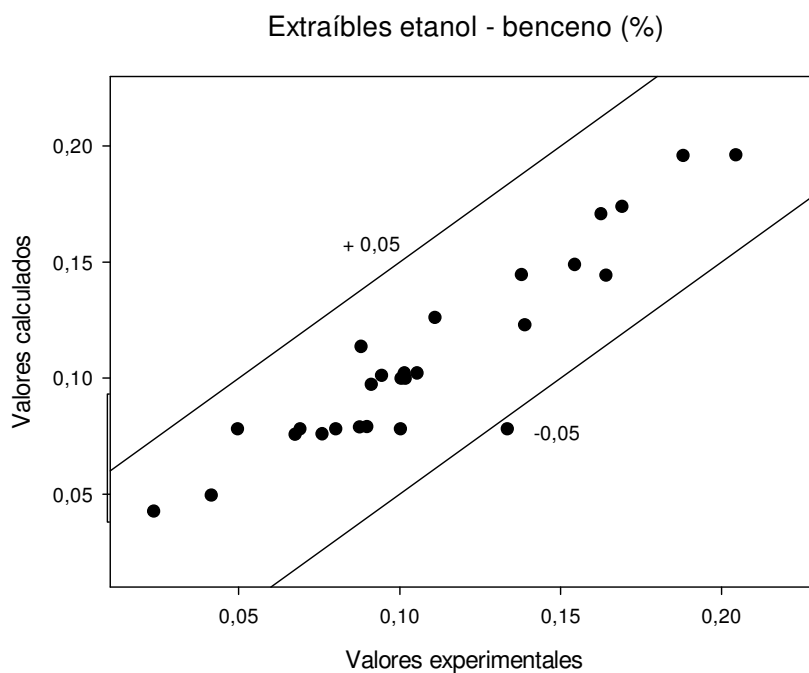


Figura VI.2.44. Extraíbles en etanol-benceno de las pastas de abacá blanqueadas con la mezcla de perborato sódico y peróxido de hidrógeno un una sola etapa calculados mediante la ecuación 6.15., frente a los valores experimentales

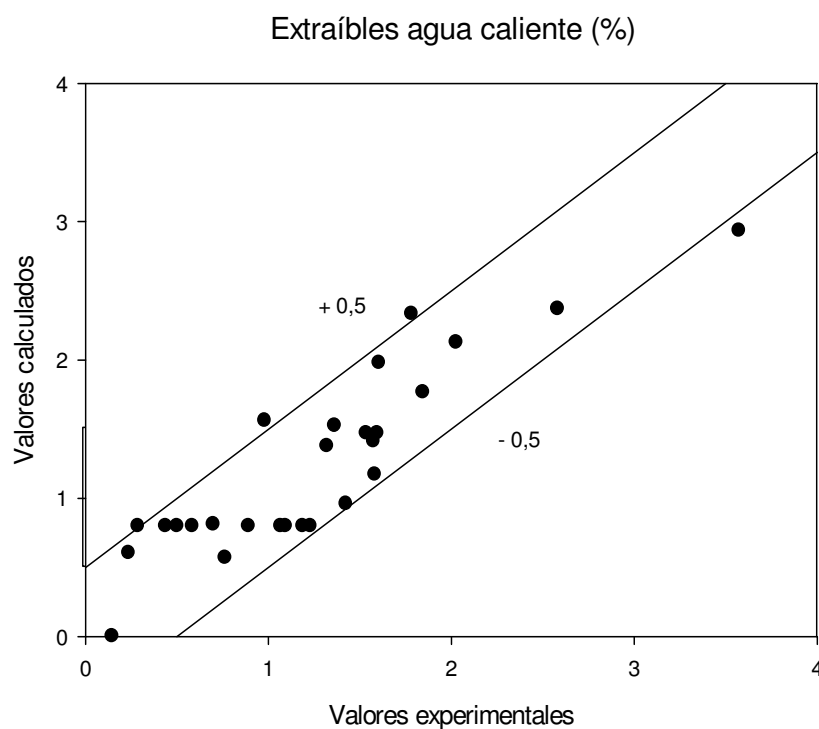


Figura VI.2.45. Extraíbles en agua caliente de las pastas de abacá blanqueadas con la mezcla de perborato sódico y peróxido de hidrógeno un una sola etapa calculados mediante la ecuación 6.16., frente a los valores experimentales

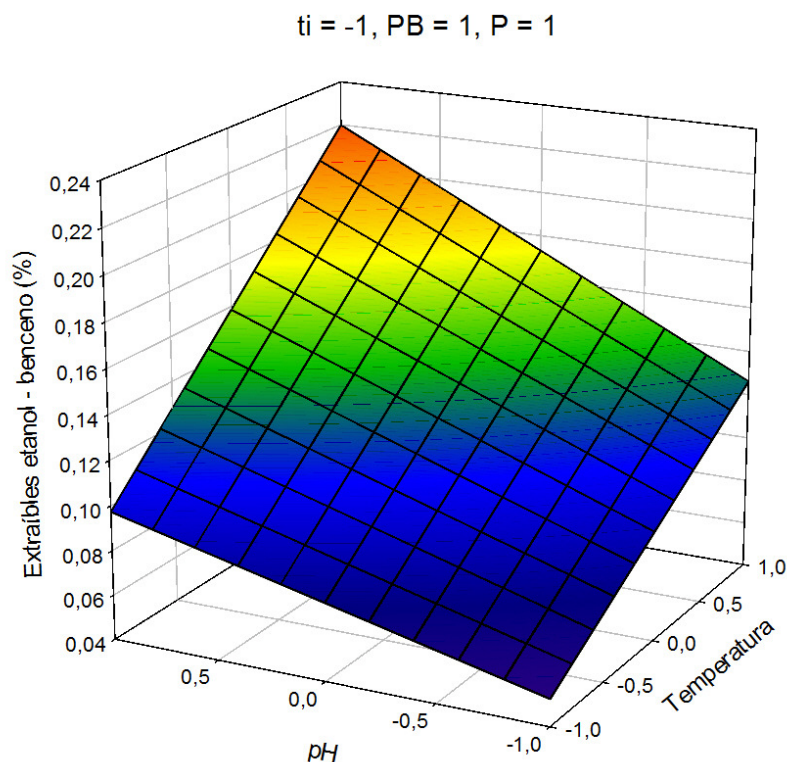


Figura VI.2.46. Variación del contenido en extraíbles en agua caliente pastas de abacá blanqueadas con la mezcla de perborato sódico y peróxido de hidrógeno en una sola etapa, con la temperatura de operación y el pH, manteniendo otras variables independientes en sus valores óptimos

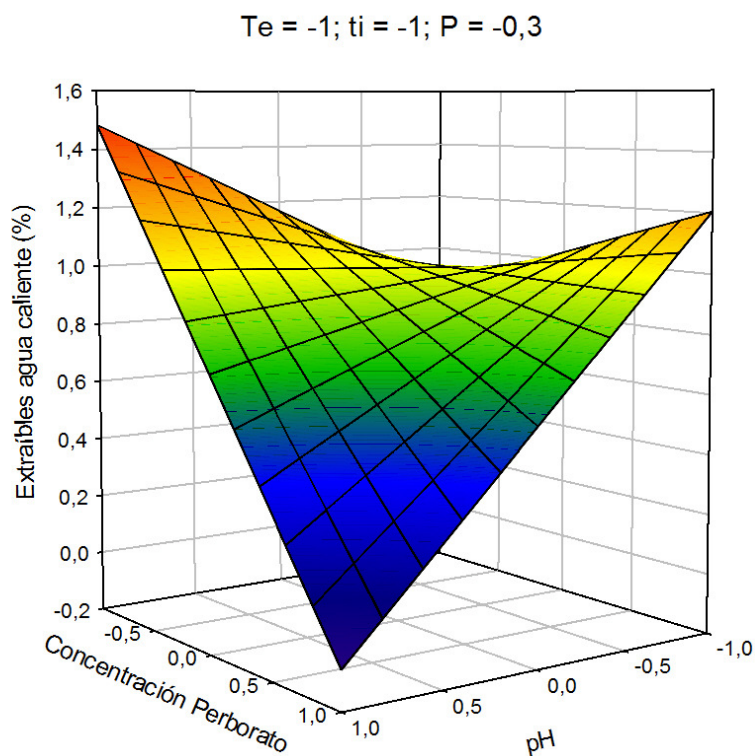


Figura VI.2.46. Variación del contenido en extraíbles etanol – benceno pastas de abacá blanqueadas con la mezcla de perborato sódico y peróxido de hidrógeno en una sola etapa, con la concentración de perborato y el pH, manteniendo otras variables independientes en sus valores óptimos

VI.2.2.2. Características de las pastas celulósicas blanqueadas

Procediendo como en el apartado anterior, se encuentran las siguientes ecuaciones relacionadas con las características de las pastas:

$$\text{VIS} = 1.435.6940 - 47.8283X_{Te} - 31.9883X_{pH} + 76.3604X_{pH}^2 - 98.2633X_{PB}^2 - 61.1928X_{Te}X_{ti} - 46.2189X_{Te}X_{PB} - 40.1092X_{PB}X_P \quad 6.17.$$

$$\text{IK} = 8.1453 - 0.2275X_{Te} - 0.3127X_{pH} + 0.1674X_P - 0.2120X_{Te}X_{ti} - 0.2090X_{ti}X_P + 0.2034X_{PB}X_P \quad 6.18.$$

$$\text{IB} = 72.2724 + 1.6349X_{Te} + 2.0059X_{ti} + 1.0188X_{pH} + 1.1717X_{PB} + 1.1111X_P - 1.2342X_{PB}^2 + 0.5352X_{Te}X_{ti} \quad 6.19.$$

$$\text{SR} = 25.1426 - 0.5694X_{Te} + 0.6111X_{pH} - 0.3472X_{PB} + 1.1083X_{ti}^2 - 1.3917X_{PB} - 0.7656X_{Te}X_{pH} + 0.4219X_{Te}X_P + 0.3594X_{ti}X_{pH} - 0.3594X_{PB}X_P \quad 6.20.$$

$$\text{Scott} = 263.6109 + 2.8148X_{ti} + 3.4031X_{pH} - 2.5925X_P + 8.5996X_{ti}^2 - 17.0754X_{PB}^2 - 3.4956X_{ti}X_{PB} - 2.4935X_{ti}X_P - 4.8868X_{pH}X_{PB} \quad 6.21.$$

$$P = 8.3833 + 0.2083X_{PB} + 2.1500X_{ti}^2 - 1.6000X_{pH}^2 + 0.4063X_{Te}X_{ti} - 0.5625X_{Te}X_P - 0.4063X_{ti}X_P - 0.3438X_{pH}X_P + 0.2188X_{PB}X_P \quad 6.22.$$

$$\text{ERcRi} = 41.5637 + 6.4259X_{Te} + 5.6825X_{ti} - 2.0465X_{pH} - 3.7718X_{PB} - 3.0287X_P + 5.5992X_{PB}^2 + 3.4248X_{Te}X_{PB} \quad 6.23.$$

$$\text{mRcPs} = 52.2600 + 8.4848X_{Te} + 7.0135X_{ti} + 14.6910X_{PB} + 10.5530X_P + 6.4551X_{Te}X_{PB} + 3.5898X_{ti}X_{PB} \quad 6.24.$$

Donde VIS representa la viscosidad (mL/g), (%), IK el índice kappa, SR el grado de refino (°SR), Scott el test de Scott (J/m²), P la porosidad de Guerley (s), ERcRi el equivalente de reactivo empleado/reactivo inicial (%), mRcPs el mili equivalente de consumo de reactivo por 1 g de pasta seca (meq/g p.s.), X_{Te} la temperatura normalizada, X_{ti} el tiempo de proceso normalizado, X_{pH} el pH normalizado, X_{PB} la concentración de perborato sódico normalizada y X_P la concentración de peróxido de hidrógeno normalizada.

En la tabla VI.2.19. se presentan los valores de F de Snedecor, los mayores de p, los menores de t de Student, r múltiple y r cuadrado para las ecuaciones anteriores.

Los valores estimados mediante las ecuaciones anteriores reproducen los resultados experimentales de las distintas variables dependientes consideradas para las pastas, en mayoría de los casos con errores menores del 3% para el grado de blancura, del 4% para test de Scott, del 5 % para el grado de refino, del 6% para la viscosidad y el índice kappa, del 7% para la viscosidad, del 15 % para el miliequivalente de consumo de reactivos por un gramo de pasta seca y para el equivalente del reactivo consumido frente a reactivo inicial. Algunos de esos resultados se puede observar en las figuras VI.2.47-. VI.2.49.

Para determinar qué valores de variables independientes proporcionan resultados óptimos de variables dependientes de las pastas, se ha aplicado la programación no lineal múltiple [290] siguiendo el método de More y Toraldo [291].

Tabla VI.2.19. Valores de parámetros estadísticos para las ecuaciones que relacionan las variables dependientes de las pastas blanqueadas con las variables de operación

| Variable dependiente | Parámetros estadísticos | | | | |
|----------------------|-------------------------|--------|----------------|---------|----------------|
| | F de Snedecor | P < | T de Student > | R mult. | R ² |
| VIS | 11,9941 | 0,0142 | 2,70 | 0,903 | 0,8155 |
| IK | 14,3393 | 0,0095 | 2,87 | 0,9008 | 0,8114 |
| IB | 25,8236 | 0,056 | 2,04 | 0,9513 | 0,9049 |
| SR | 8,8945 | 0,0516 | 2,09 | 0,9082 | 0,8248 |
| Scott | 12,4161 | 0,0468 | 2,14 | 0,9201 | 0,8466 |
| P | 32,719 | 0,0176 | 2,61 | 0,9673 | 0,9357 |
| ERcRi | 16,7685 | 0,0592 | 2,01 | 0,9277 | 0,8607 |
| mRcPs | 49,9287 | 0,0161 | 2,63 | 0,9682 | 0,9374 |

En la tabla VI.2.20 se muestran los valores óptimos y los correspondientes valores requeridos para las variables independientes, encontrados al utilizar la programación no lineal múltiple, mediante el método de More y Toraldo señalado antes.

Los valores de las oscilaciones de las variables dependientes al alterar las variables de operación se pueden obtener de las ecuaciones 6.17. a 6.24., en el intervalo considerado para las variables independientes, al ir cambiando cada una de las variables independientes y manteniendo las restantes en sus valores óptimos. Así, en la tabla VI.2.21., se presentan los valores de los porcentajes de desviación máximas respecto a sus valores óptimos calculados para las variables dependientes consideradas. De este modo se puede determinar qué variables independientes influyen en mayor o menor medida sobre las variables dependientes consideradas.

De ahí que, de forma general, podamos concluir que dentro de los rangos de operación estudiados la temperatura es la variable independiente que más repercute sobre los valores de la viscosidad, del índice kappa, y del grado de refino; el tiempo sobre los valores de la porosidad y relación entre reactivo consumido y reactivo inicial; y la concentración de perborato sódico sobre el índice Scott. La concentración de peróxido de hidrógeno es la variable menos influyente sobre todas variables dependientes consideradas, excluyendo el valor de la relación entre reactivo consumido por 1 g. de pasta seca, y el valor mínimo de la porosidad. En estos casos la concentración de peróxido de hidrógeno es la variable claramente más influyente.

Tabla VI.2.20. Valores de las variables de operación en el blanqueo, para obtener valores óptimos para las variables dependientes relacionadas con las pastas blanqueadas.

| Variable dependiente | Valor óptimo de la variable dependiente (máximo o mínimo*) | Valores normalizados de las variables independientes para obtener valores óptimos de las variables dependientes | | | | |
|----------------------|--|---|-----------------|-----------------|-----------------|----------------|
| | | X _{Te} | X _{ti} | X _{pH} | X _{PB} | X _P |
| VIS | 1672 | -1 | 1 | -1 | 0,44 | -1 |
| IK | 7,15 | 1 | 1 | 1 | -1 | 1 |
| IB | 78,86 | 1 | 1 | 1 | 0,47 | 1 |
| SR* | 21,79 | -1 | 0,16 | -1 | 1 | 1 |
| Scott | 284,54 | | 1 | 1 | -0,25 | -1 |
| P* | 5,45 | 1 | 0 | 1 | -1 | 1 |
| P | 12,35 | -1 | -1 | -0,11 | 1 | 1 |
| ERcRi | 64,69 | 1 | 1 | -1 | -1 | -1 |
| mRcPs* | 21,56 | -1 | -1 | x | -1 | -1 |

Tabla VI.2.21. Valores de las variaciones máximas de las variables dependientes al cambiar una variable de operación manteniendo los restantes en sus valores óptimos, expresados como porcentaje de desviación respecto al óptimo

| Variable dependiente | Valores normalizados de las variables independientes para obtener las desviaciones máxima de las variables dependientes respecto al óptimo, al variar una variable de operación manteniendo las restantes en sus valores óptimos | | | | |
|----------------------|--|-----------------|-----------------|-----------------|----------------|
| | X _{Te} | X _{ti} | X _{pH} | X _{PB} | X _P |
| VIS | 15,47% | 7,32% | 6,68% | 12,17% | 2,11% |
| IK | 12,30% | 11,78% | 8,75% | 5,69% | 1,01% |
| IB | 5,50% | 6,44% | 2,58% | 3,40% | 2,82% |
| SR | 5,67% | 6,87% | 12,64% | 10,04% | 7,17% |
| Scott | 0,00% | 5,58% | 3,24% | 7,78% | 1,82% |
| P _{min} | 20,64% | 39,45% | 36,01% | 15,67% | 41,29% |
| P _{max} | 15,68% | 24,60% | 15,88% | 6,91% | 13,25% |
| ERcRi | 9,28% | 17,57% | 6,33% | 9,20% | 9,36% |
| mRcPs | 18,83% | 31,76% | 0,00% | 76,39% | 97,88% |

De acuerdo con el análisis aplicado, de forma analógica que en el apartado anterior (VI.2.1.1.) el rendimiento de las pastas oscila entre 100%, por lo consiguiente el valor de esta variable dependiente se considera constante.

Operando de manera similar que en los apartados anteriores, de acuerdo con la tabla VI.2.20. y con las ecuaciones 6.17.– 6.19., para obtener los valores óptimos del índice kappa (7,15) y de índice de blancura (78,86%), he de trabajar con valores altos (1) de todas las variables independientes, excepto con la baja concentración de perborato en el caso de índice de kappa y medio-alta (0,47) en el caso de índice de blancura. El valor óptimo de la viscosidad (1672 mL/g), se consiguen operando con valores bajos de temperatura, de pH y de concentración de peróxido, y con un valor alto de tiempo, y un medio-alto de concentración de perborato sódico (0,44).

Como se puede observar en las gráficas VI.2.50. a VI.2.52. la temperatura y el tiempo de la operación son las variables que más influyen sobre el valor de blancura e índice kappa, mientras que la viscosidad es más sensible a los cambios de temperatura y de concentración de perborato. El valor de índice kappa, además de lo indicado anteriormente, también depende de forma significativa del valor de pH (8,75%), tal y como se puede observar en la gráfica VI.2.53.

A la vista de estos resultados, se deduce, que si con el objetivo de reducir los costes del proceso y obtener pastas con alto valor de viscosidad, se disminuyera la temperatura de operación (-1), manteniendo las otras variables en sus valores óptimos, el valor del índice kappa y del grado de blancura se desviaría de su valor óptimo en un 12 y 8%, respectivamente.

El valor mínimo del grado de refino (21,79 °SR), se alcanza operando con valores altos de concentración de perborato y de peróxido de hidrógeno, con un valor medio de tiempo (0,16) y valores bajos de temperatura y de pH.

Para que el valor de porosidad sea mínimo (5,45 s.) hay que emplear las condiciones de trabajo con un valor bajo de concentración de perborato (-1), medio de tiempo (0) y alto (1) del resto de las variables independientes consideradas. Si el objetivo de trabajo es obtener el valor máximo de la porosidad (12,35 s.) hay que operar con valores altos de la concentración de los agentes de blanqueo (1), valores bajos de tiempo y temperatura (-1), y con el pH medio (0). Las variables de operación que más repercuten sobre el valor mínimo de la porosidad son la concentración de peróxido, la temperatura y el pH, siendo la concentración de peróxido la más influyente (41,29%), tal y como se puede observar en las graficas VI.2.54. y VI.2.55. Sin embargo, el valor máximo de la porosidad, es más sensible a las alteraciones del tiempo, de la temperatura, y del pH de la operación, tal y como se puede observar en la grafica VI.2.56. Además si se desea obtener el valor máximo de la porosidad, hay que tener en cuenta la temperatura de la operación.

El valor óptimo del índice de Scott ($284,54 \text{ J/m}^2$) se consigue trabajando con un valor bajo de concentración de peróxido (-1), medio-bajo de concentración de perborato (-0,25), (0), y con valores altos de tiempo y de pH (1). De acuerdo con la ecuación 6.21., la temperatura es la variable que no repercute sobre el valor de esta variable dependiente, siendo la concentración de perborato (7,78%) y el tiempo de operación (5,58%), las variables más influyentes, tal y como se puede observar en la figura VI.2.57.

Tratando de mejorar la economía del proceso, el valor óptimo del mili equivalente del consumo de reactivo por 1 g. de pasta seca ($21,56 \text{ meq/g p.s.}$), se alcanza con los valores bajos de todas las variables independientes consideradas (-1), excepto el pH que no influye en esta variable dependiente, siendo las concentraciones de los agentes de blanqueo empleados las variables más influyentes.

En cuanto al equivalente de relación entre reactivo consumido y reactivo inicial, con el fin de que su valor sea óptimo (64,69%), he de aplicar valores altos de temperatura y de tiempo (1), manteniendo otras variables independientes en sus valores bajos (-1). En la figura VI.2.58., se comprueba que la variación de esta variable dependiente es propensa a los cambios del tiempo (17,57%), siendo intermedia para los cambios de temperatura (9,28%), de pH (6,33%) y de concentración de peróxido (9,36%).

Si se desea aumentar la economía del proceso, y alcanzar un buen aprovechamiento de los reactivos de blanqueo empleados, puede procederse con un valor bajo de temperatura, manteniendo otras variables en sus valores óptimos. En este caso, el valor de relación entre reactivo consumido y reactivo inicial se desviaría en un 9% de su valor óptimo.

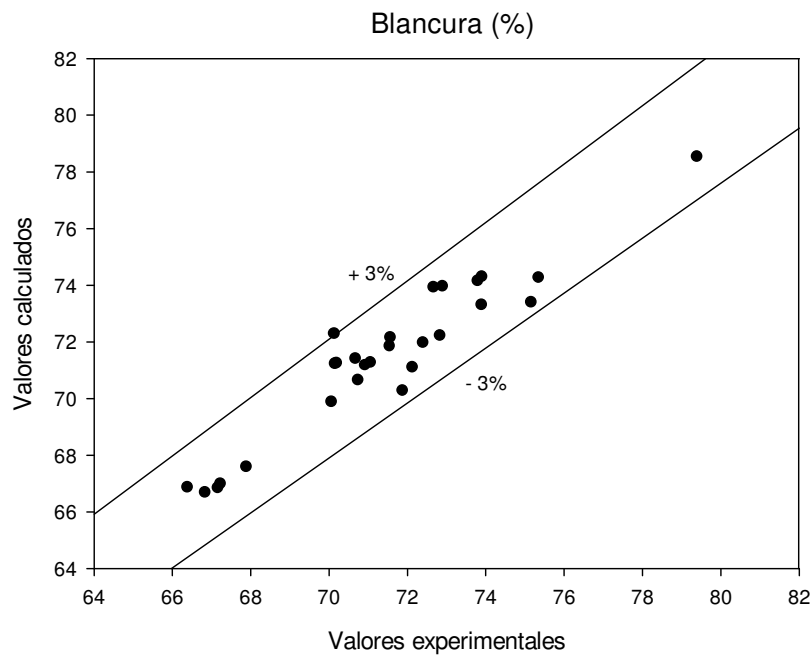


Figura VI.2.47. Blancura de las pastas de abacá blanqueadas con la mezcla de perborato sódico y peróxido de hidrógeno un una sola etapa calculados mediante la ecuación 6.19., frente a los valores experimentales

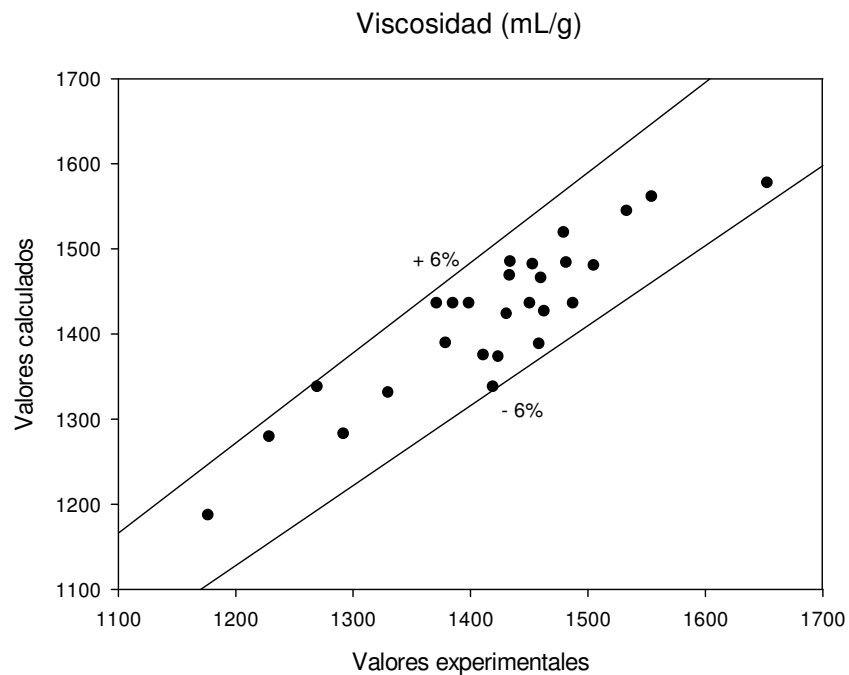


Figura VI.2.48. Viscosidad de las pastas de abacá blanqueadas con la mezcla de perborato sódico y peróxido de hidrógeno un una sola etapa calculados mediante la ecuación 6.17. frente a los valores experimentales

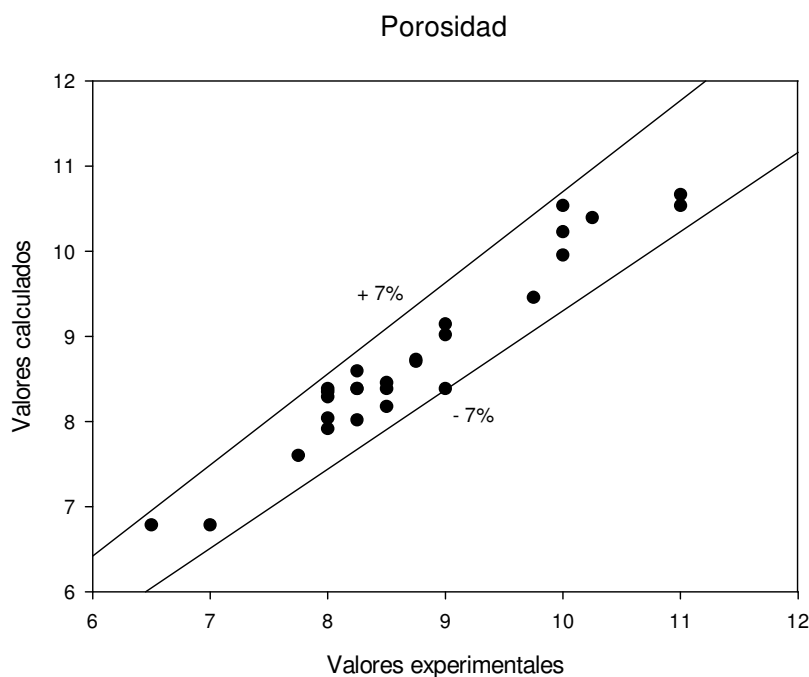


Figura VI.2.49. Porosidad de las pastas de abacá blanqueadas con la mezcla de perborato sódico y peróxido de hidrógeno en una sola etapa calculados mediante la ecuación 6.22., frente a los valores experimentales

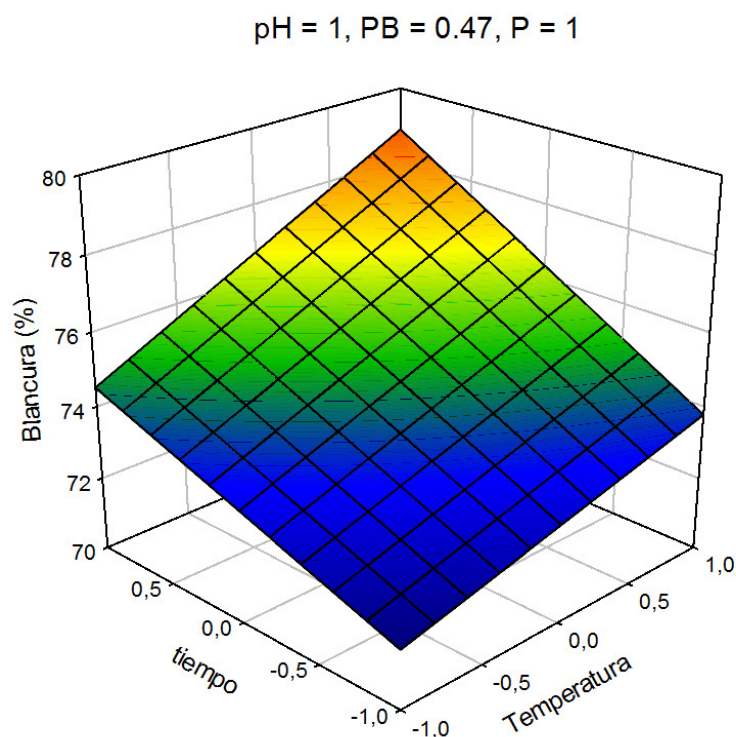


Figura VI.2.50. Variación del valor de la blancura de las pastas de abacá blanqueadas con la mezcla de perborato sódico y peróxido de hidrógeno en una sola etapa, con el tiempo y la temperatura de operación, manteniendo otras variables independientes en sus valores óptimos

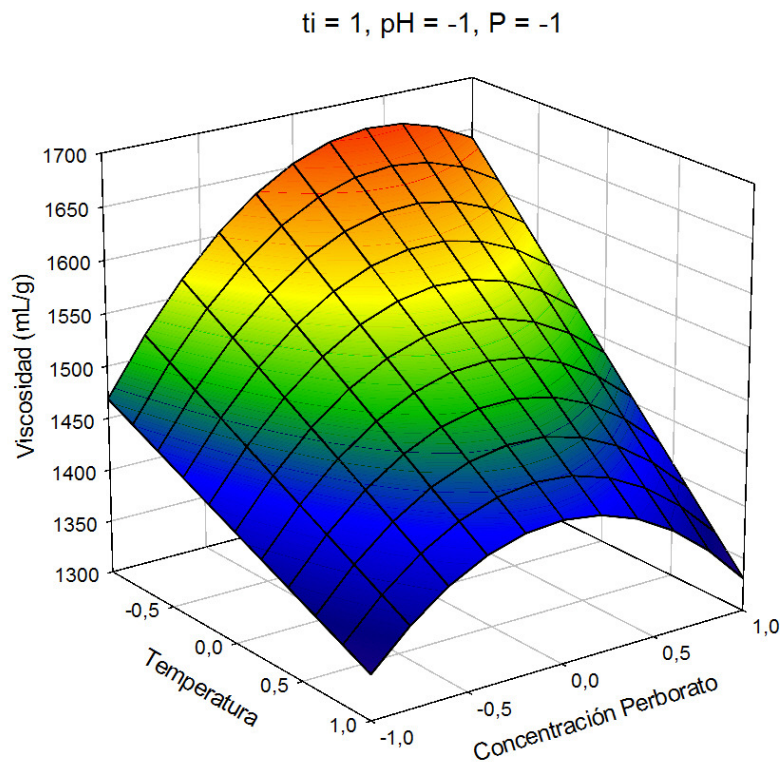


Figura VI.2.51. Variación del valor de la viscosidad de las pastas de abacá blanqueadas con la mezcla de perborato sódico y peróxido de hidrógeno en una sola etapa, temperatura de operación y la concentración de perborato, manteniendo otras variables independientes en sus valores óptimos

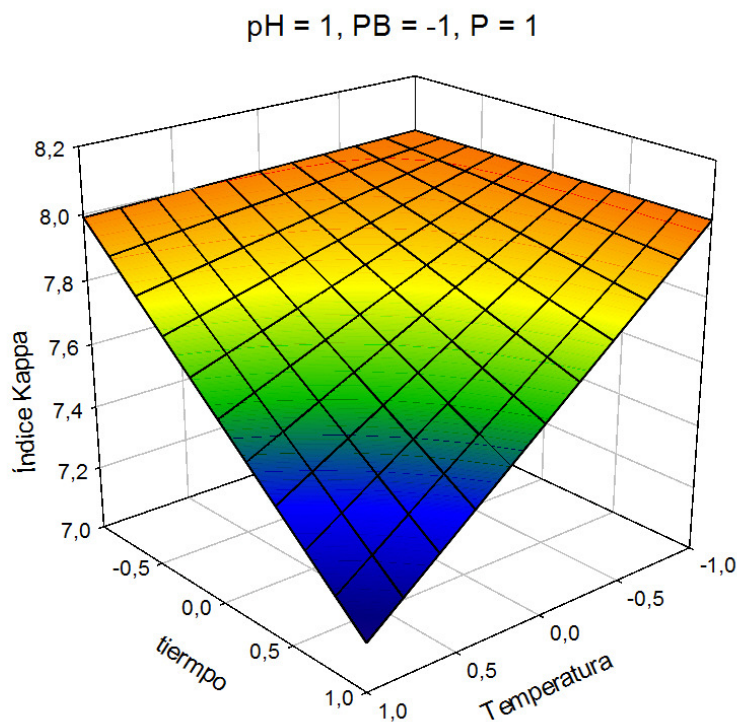


Figura VI.2.52. Variación del valor del índice kappa de las pastas de abacá blanqueadas con la mezcla de perborato sódico y peróxido de hidrógeno en una sola etapa, con la temperatura y tiempo de operación, manteniendo otras variables independientes en sus valores óptimos

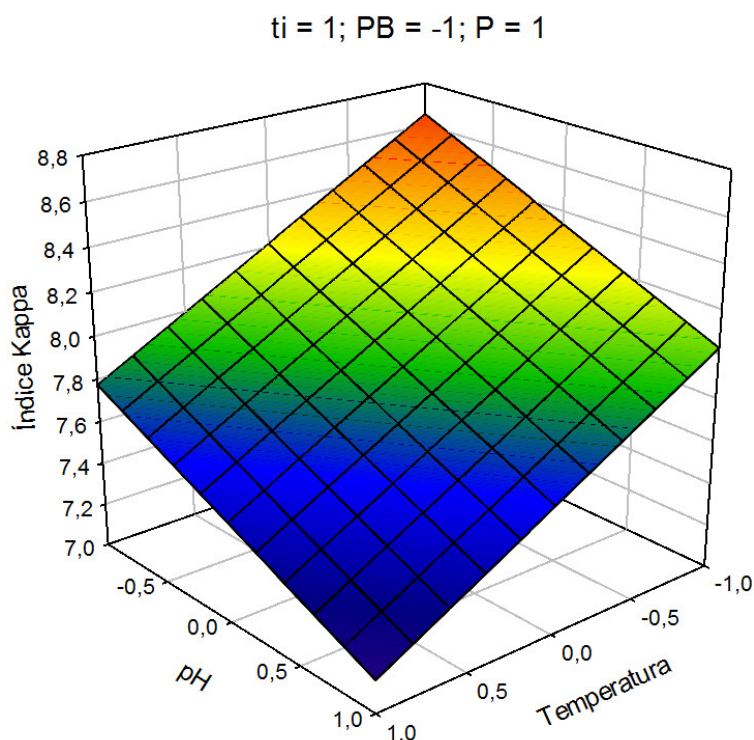


Figura VI.2.53. Variación del valor del índice kappa de las pastas de abacá blanqueadas con la mezcla de perborato sódico y peróxido de hidrógeno en una sola etapa, con la temperatura y el pH de operación, manteniendo otras variables independientes en sus valores óptimos

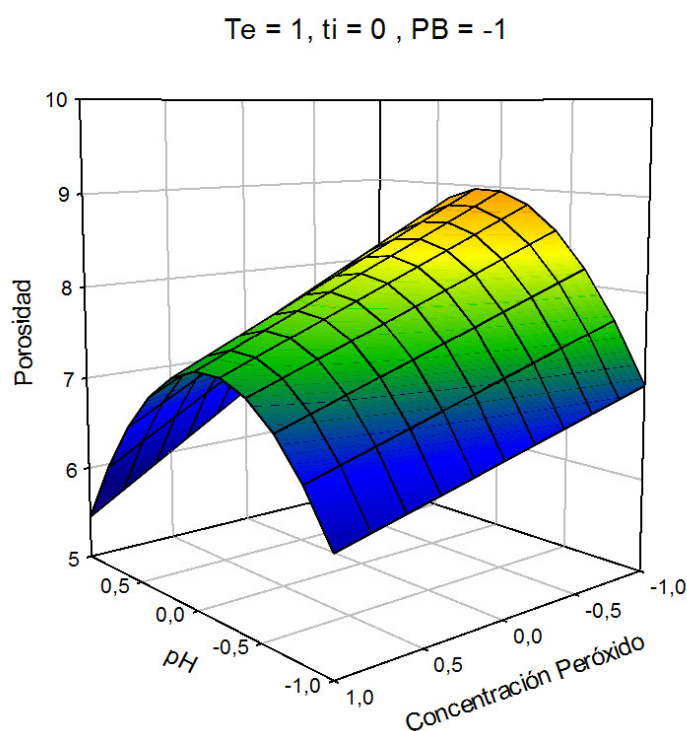


Figura VI.2.54. Variación del valor de la porosidad de las pastas de abacá blanqueadas con la mezcla de perborato sódico y peróxido de hidrógeno en una sola etapa, con la concentración de peróxido de hidrógeno y el pH de operación, manteniendo otras variables independientes en sus valores óptimos

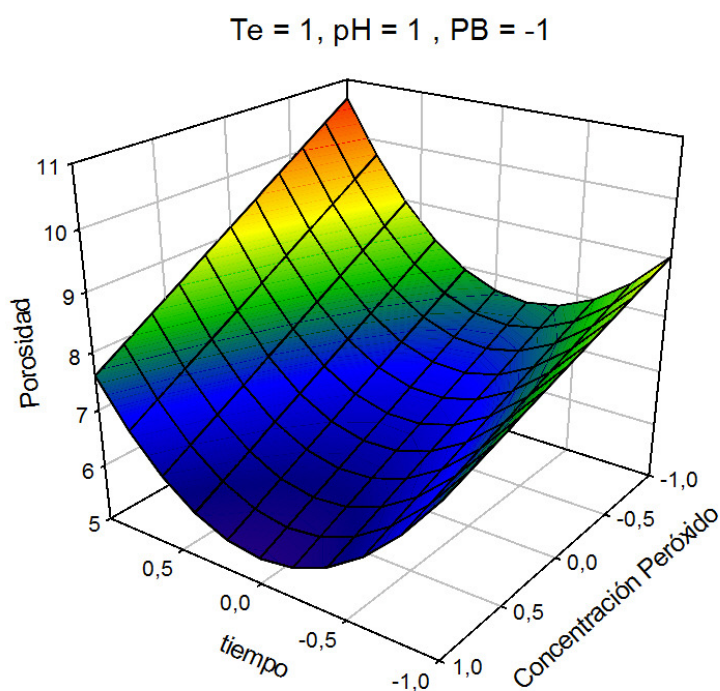


Figura VI.2.55. Variación del valor de la porosidad de las pastas de abacá blanqueadas con la mezcla de perborato sódico y peróxido de hidrógeno en una sola etapa, con la concentración de peróxido de hidrógeno y el tiempo de operación, manteniendo otras variables independientes en sus valores óptimos

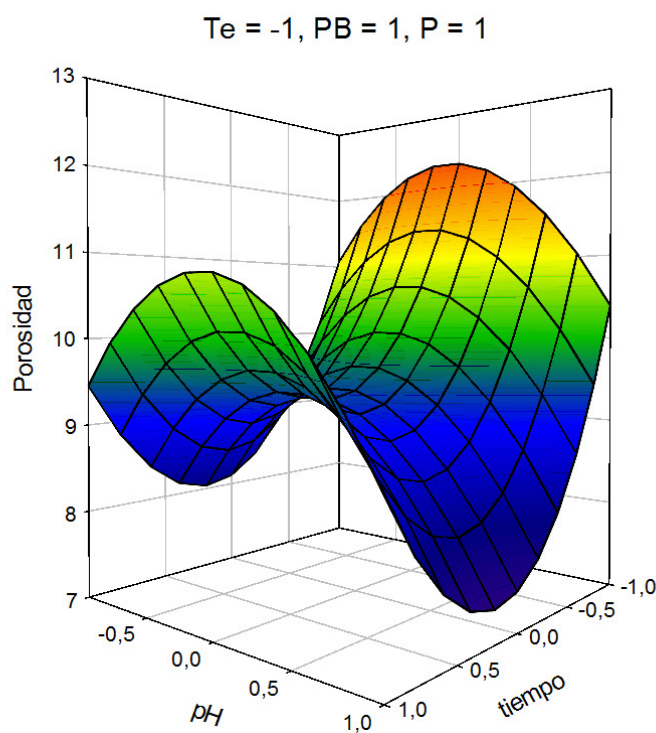


Figura VI.2.56. Variación del valor de la porosidad de las pastas de abacá blanqueadas con la mezcla de perborato sódico y peróxido de hidrógeno en una sola etapa, con el pH y el tiempo de operación, manteniendo otras variables independientes en sus valores óptimos

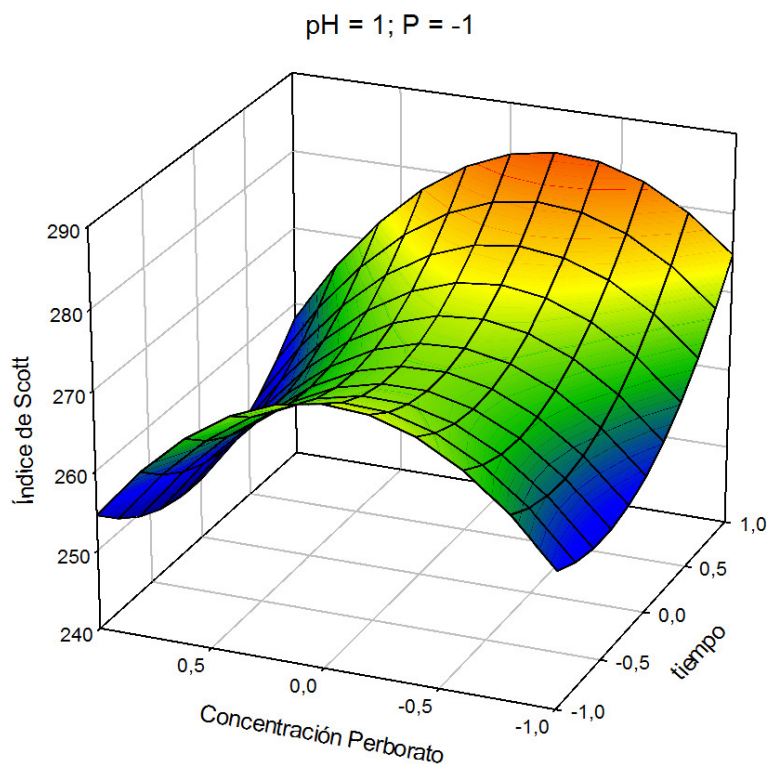


Figura VI.2.57. Variación del índice de Scott de las pastas de abacá blanqueadas con la mezcla de perborato sódico y peróxido de hidrógeno en una sola etapa, con el pH y el tiempo de operación, manteniendo otras variables independientes en sus valores óptimos

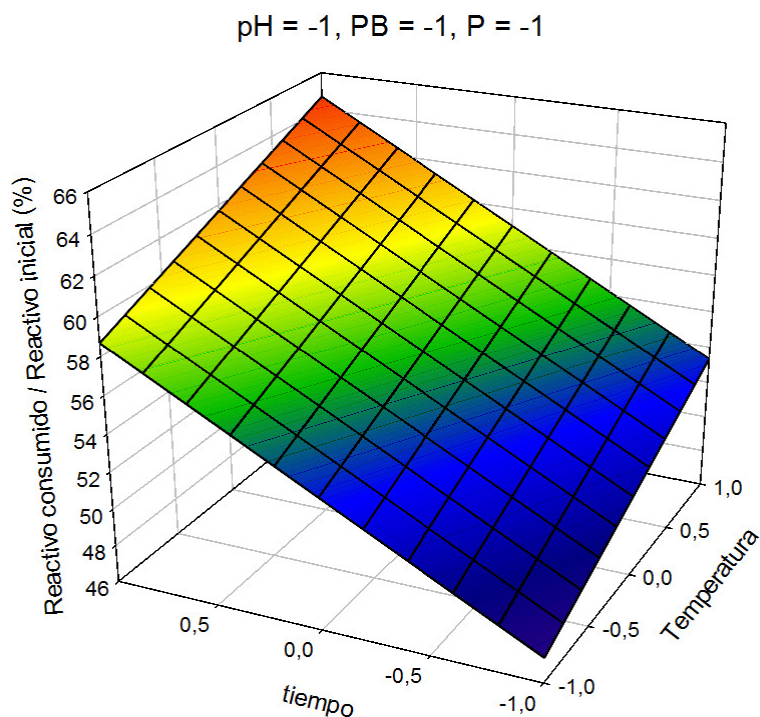


Figura VI.2.58. Variación del relación entre reactivo consumido frente reactivo inicial en el blanqueo de las pastas de abacá blanqueadas con la mezcla de perborato sódico y peróxido de hidrógeno en una sola etapa, con la temperatura y el tiempo de operación, manteniendo otras variables independientes en sus valores óptimos

VI.2.2.3. Características de las hojas de papel

Operando de manera similar a lo señalado en los apartados anteriores, se encuentran las ecuaciones para las distintas variables dependientes consideradas para las características de las hojas de papel obtenidas a partir de ellas (tabla VI.2.15), que se expone a continuación:

$$\text{ID} = 15,8789 - 0,2349X_{Te} + 0,0734X_{ti} - 0,378X_{pH} - 0,3714X_{PB} - 0,4679X_P - 1,0825X_{Te}^2 + 1,0877X_{ti}^2 - 1,5999X_{PB}^2 - 1,8503X_P^2 + 0,3022X_{Te}X_{ti} - 0,4807X_{Te}X_{pH} + 0,4336X_{Te}X_{PB} + 0,2366X_{Te}X_P - 0,3037X_{ti}X_{pH} + 0,1232X_{ti}X_{PB} - 0,4916X_{pH}X_{PB} + 0,7946X_{pH}X_P + 0,3001X_{PB}X_P \quad 6.25.$$

$$\text{AL} = 3,7995 - 0,2737X_{Te} - 0,0955X_{ti} - 0,0285X_{pH} - 0,0543X_{PB} + 0,0403X_P + 0,0569X_{Te}^2 - 0,1181X_{ti}^2 - 0,1156X_{pH}^2 - 0,2376X_{PB}^2 + 0,3192X_P^2 - 0,1464X_{Te}X_{ti} - 0,0562X_{Te}X_{pH} - 0,1460X_{Te}X_{PB} - 0,0190X_{Te}X_P - 0,1924X_{ti}X_{PB} - 0,0460X_{ti}X_P + 0,0320X_{pH}X_{PB} + 0,1165X_{PB}X_P \quad 6.26.$$

$$\text{LR} = 4,216,4430 - 203,4225X_{Te} - 86,0411X_{ti} + 42,2075X_{pH} - 95,1123X_{PB} + 61,5541X_P - 106,8977X_{Te}^2 - 141,2341X_{ti}^2 + 70,8065X_P^2 - 82,7020X_{Te}X_{ti} - 72,8301X_{Te}X_{pH} + 68,2194X_{Te}X_P + 88,3639X_{ti}X_{pH} - 90,3548X_{pH}X_P \quad 6.27.$$

$$\text{IE} = 3,4220 - 0,1525X_{Te} - 0,1141X_{ti} - 0,0538X_{PB} - 0,1575X_{Te}^2 + 0,2162X_{ti}^2 - 0,1947X_{PB}^2 - 0,0580X_{Te}X_{pH} - 0,0271X_{Te}X_{PB} + 0,0348X_{Te}X_P - 0,0283X_{pH}X_{PB} - 0,0365X_{PB}X_P \quad 6.28..$$

Donde ID representa el índice de desgarro ($\text{mNm}^{2/g}$), AL: el alargamiento (%), LR: la longitud de ruptura (m), IE: el índice de estallido (kN/g), X_{Te} la temperatura normalizada, X_{ti} el tiempo de proceso normalizado, X_{pH} el pH normalizado, X_{PB} la concentración de perborato sódico normalizada y X_P la concentración de peróxido de hidrógeno normalizada.

En la tabla VI.2.22. se presentan los valores de F de Snedecor, los mayores de p, los menores de t de Student, r múltiple y r cuadrado para las ecuaciones anteriores.

Tabla VI.2.22. Valores de parámetros estadísticos para las ecuaciones que relacionan las variables dependientes de las pastas blanqueadas con las variables de operación

| Variable dependiente | Parámetros estadísticos | | | | |
|----------------------|-------------------------|--------|----------------|---------|----------------|
| | F de Snedecor | P < | T de Student > | R mult. | R ² |
| ID | 309,8523 | 0,0741 | 2,10 | 0,9994 | 0,9988 |
| AI | 236,2886 | 0,0317 | 2,60 | 0,9991 | 0,9981 |
| LR | 68,4955 | 0,0224 | 2,59 | 0,9928 | 0,9856 |
| IE | 34,4345 | 0,064 | 2,00 | 0,9808 | 0,9619 |

Las ecuaciones encontradas, que relacionan las variables dependientes con las independientes reproducen los resultados experimentales de las primeras con errores menores del 1% para el índice de desgarro y para el alargamiento, del 3% para el índice de estallido y la longitud de ruptura. Algunos de estos resultados se puede observar en las figuras VI.2.59.y VI.2.60.

Operando de manera similar que en los apartados, en la tabla VI.2.23., se muestran los valores óptimos y los correspondientes valores requeridos para las variables independientes, encontrados al utilizar la programación no lineal múltiple, mediante el método de More y Toraldo señalado antes.

Tabla VI.2.23. Valores de las variables de operación en el blanqueo, para obtener valores óptimos para las variables dependientes relacionadas con las pastas blanqueadas.

| Variable dependiente | Valor óptimo de la variable dependiente (máximo) | Valores normalizados de las variables independientes para obtener valores óptimos de las variables dependientes | | | | |
|----------------------|--|---|----------|----------|----------|-------|
| | | X_{Te} | X_{ti} | X_{pH} | X_{PB} | X_P |
| ID | 20,86 | 0,14 | 1 | -1 | 0 | -1 |
| AI | 4,58 | -1 | -0,52 | 0,21 | 0,66 | 1 |
| LR | 4703,74 | -1 | 0,30 | 1 | -1 | -1 |
| IE | 3,85 | -0,77 | -1 | 1 | -0,06 | -1 |

En la tabla VI.2.24., se muestran los valores de los porcentajes de desviaciones máximas respecto a sus valores óptimos calculados para las variables dependientes consideradas, de manera similar que en los apartados anteriores. De este modo se puede determinar qué variables independientes influyen en mayor o menor medida sobre las variables dependientes consideradas.

Tabla VI.2.24. Valores de las variaciones máximas de las variables dependientes al cambiar una variable de operación manteniendo las restantes en sus valores óptimos, expresados como porcentaje de desviación respecto al óptimo

| Variable dependiente | Valores normalizados de las variables independientes para obtener las desviaciones máxima de las variables dependientes respecto al óptimo, al variar una variable de operación manteniendo las restantes en sus valores óptimos | | | | |
|----------------------|--|----------|----------|----------|--------|
| | X_{Te} | X_{ti} | X_{pH} | X_{PB} | X_P |
| ID | 6,79% | 7,43% | 11,92% | 8,23% | 15,73% |
| AI | 14,21% | 5,95% | 3,71% | 10,72% | 10,27% |
| LR | 15,71% | 5,08% | 8,73% | 4,04% | 4,27% |
| IE | 12,87% | 8,97% | 2,42% | 5,72% | 1,28% |

De la observación de esa tabla, de forma general, podemos concluir, que dentro de los rangos de operación estudiados, la temperatura es la variable independiente que más repercute sobre los valores de alargamiento, longitud de ruptura e índice de estallido, mientras que la

concentración de peróxido de hidrógeno, es la variable que mas influye sobre el valor de índice de desgarro. Además, las variaciones de los valores de concentraciones de los agentes de blanqueo empleados muestran la influencia intermedia sobre el valor de alargamiento y baja sobre el valor de longitud de ruptura.

Las alteraciones de las variables que caracterizan las propiedades de resistencia de las hojas de papel obtenidas, en función de las variables más influyentes dentro de rangos de operación considerados, manteniendo los restantes variables de operación en sus valores óptimos, se pueden observar en las figuras VI.2.61 a VI.2.65.

De este modo, para que el de índice de desgarro sea máximo (20,86 mNm²/g), hay que operar con valores bajos de pH y de concentración de peróxido (-1), valores medios de concentración de perborato (0) y de temperatura (0,14), y un valor alto de tiempo (1). En las gráficas VI.2.61. y VI.2.62., se puede observar la reducción del valor del índice de desgarro al aumentar el pH de lejía blanca y variar las concentraciones de peróxido y perborato.

Asimismo, el máximo alargamiento (4,58%), se puede alcanzar empleando un valor alto de concentración de peróxido (1), un valor medio-alto de concentración de perborato (0,66), un valor medio de pH (0,21), un valor medio-bajo de tiempo (-0,52), y un valor bajo de temperatura (-1). En la figura VI.2.63. y VI.2.64., se puede estimar las oscilaciones del valor del alargamiento en función de la temperatura de operación y de las concentraciones de agentes de blanqueo empleados.

El valor óptimo de longitud de ruptura (4703,74 m), se obtiene trabajando con un valor alto de pH, medio-alto de tiempo (0,3) y valores bajos (-1) de otras variables independientes. En la gráfica VI.65., se puede observar el aumento de la longitud de ruptura al reducir la temperatura y aumentar el pH de la operación (los restantes variables independientes se mantiene en sus valores óptimos). Finalmente, para conseguir el máximo valor del índice de estallido (3,85 kN/g), he de aplicar un valor alto de pH (1), un valor medio de concentración de perborato sódico (-0,06), y valores bajos de temperatura (-0,77), tiempo (-1) y concentración de peróxido (-1). En la figura VI.2.65., se puede observar la variación del valor del índice de estallido, en función de la temperatura y del tiempo de operación.

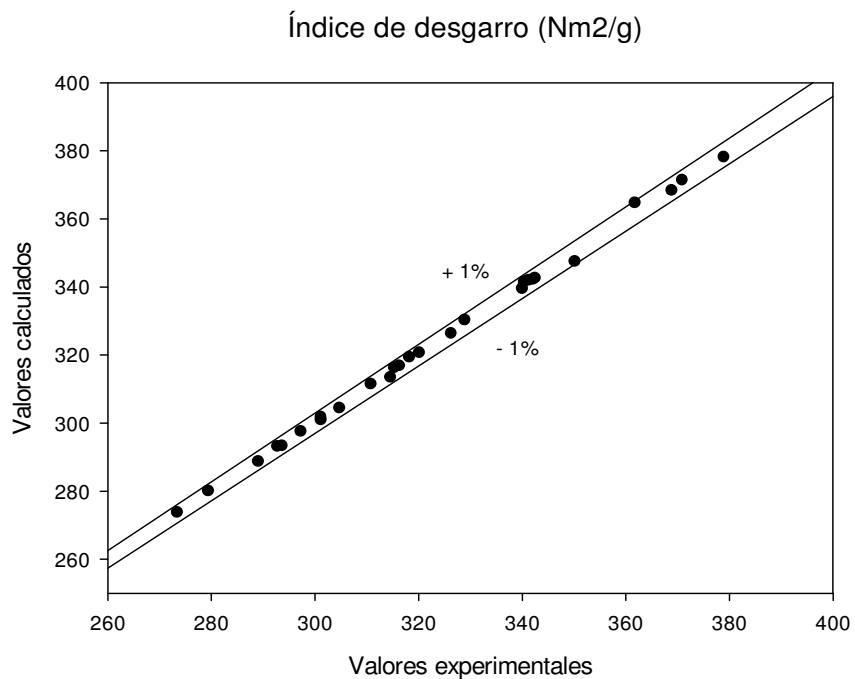


Figura VI.2.59. Índice de desgarro de hojas de papel obtenidas a partir de pastas de abacá blanqueadas con la mezcla de perborato sódico y peróxido de hidrógeno un una sola etapa calculados mediante la ecuación 6.25., frente a los valores experimentales

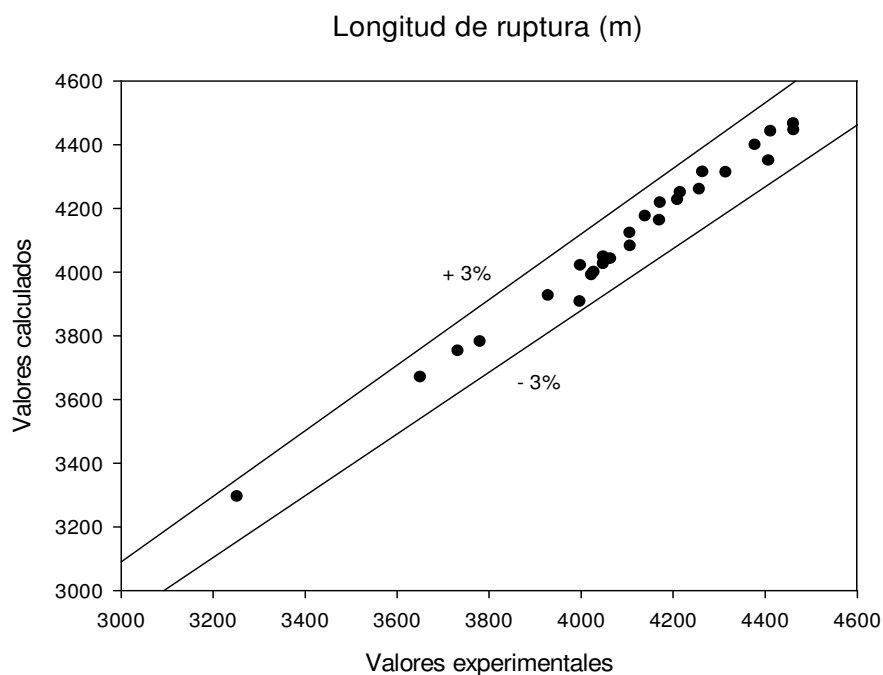


Figura VI.2.60. Longitud de ruptura de las hojas de papel obtenidas a partir de pastas de abacá blanqueadas con la mezcla de perborato sódico y peróxido de hidrógeno un una sola etapa calculados mediante la ecuación 6.27., frente a los valores experimentales

Te = 0,14; ti = 1; PB = 0

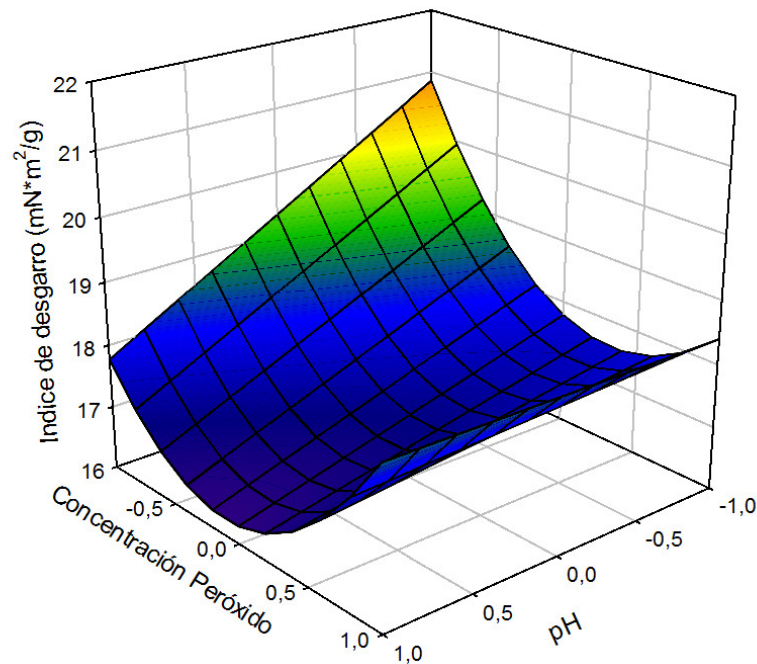


Figura VI.2.61. Variación del valor de índice de desgarro de las hojas obtenidas a partir de pastas de abacá blanqueadas con la mezcla de perborato sódico y peróxido de hidrógeno en una sola etapa, con la concentración de peróxido y el pH de operación, manteniendo otras variables independientes en sus valores óptimos

Te = 0,14; ti = 1; P = -1

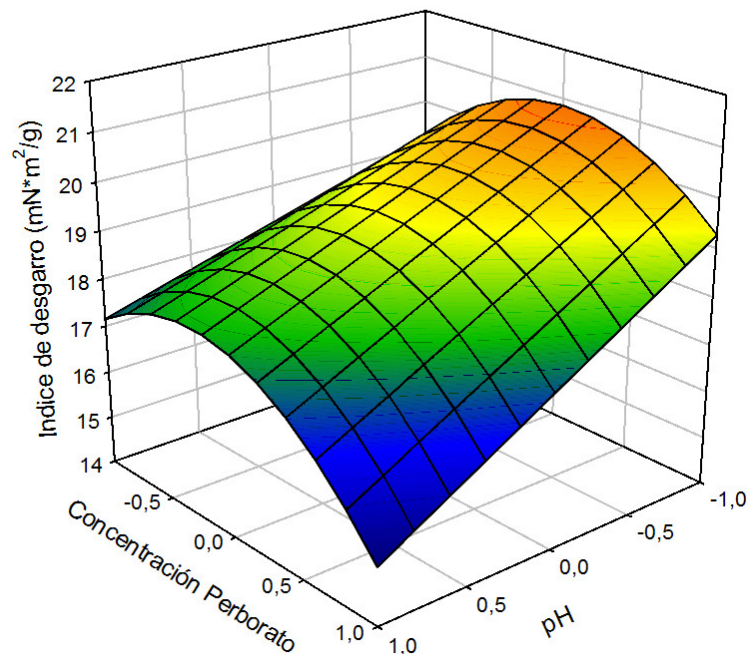


Figura VI.2.61. Variación del valor de índice de desgarro de las hojas obtenidas a partir de pastas de abacá blanqueadas con la mezcla de perborato sódico y peróxido de hidrógeno en una sola etapa, con la concentración de perborato y el pH de operación, manteniendo otras variables independientes en sus valores óptimos

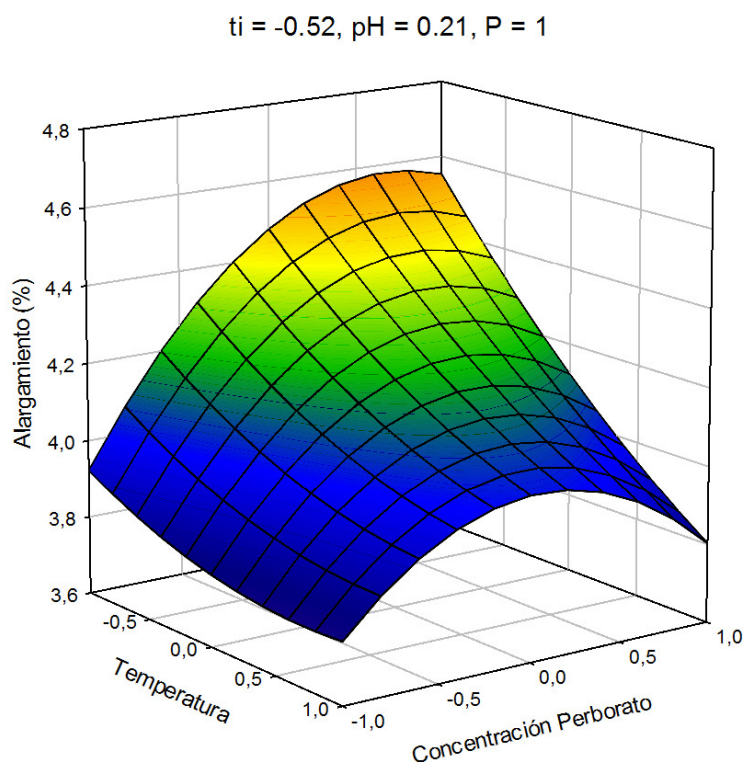


Figura VI.2.61. Variación del valor de alargamiento de las hojas obtenidas a partir de pastas de abacá blanqueadas con la mezcla de perborato sódico y peróxido de hidrógeno en una sola etapa, con la concentración de perborato y la temperatura de operación, manteniendo otras variables independientes en sus valores óptimos

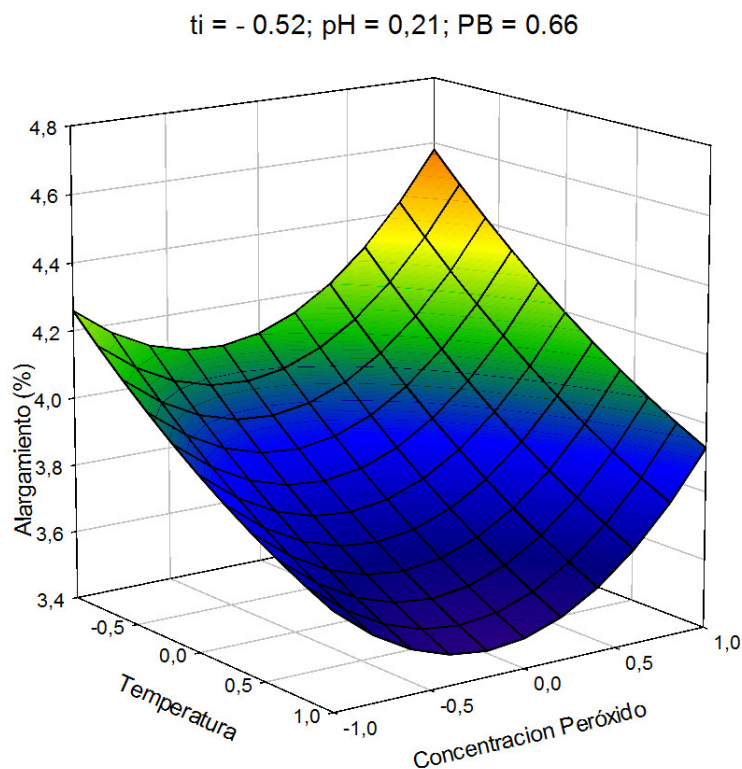


Figura VI.2.62. Variación del valor de alargamiento de las hojas obtenidas a partir pastas de abacá blanqueadas con la mezcla de perborato sódico y peróxido de hidrógeno en una sola etapa, con la concentración de perborato y la temperatura de operación, manteniendo otras variables independientes en sus valores óptimos

$t_i = 0,3$; $PB = -1$; $P = -1$

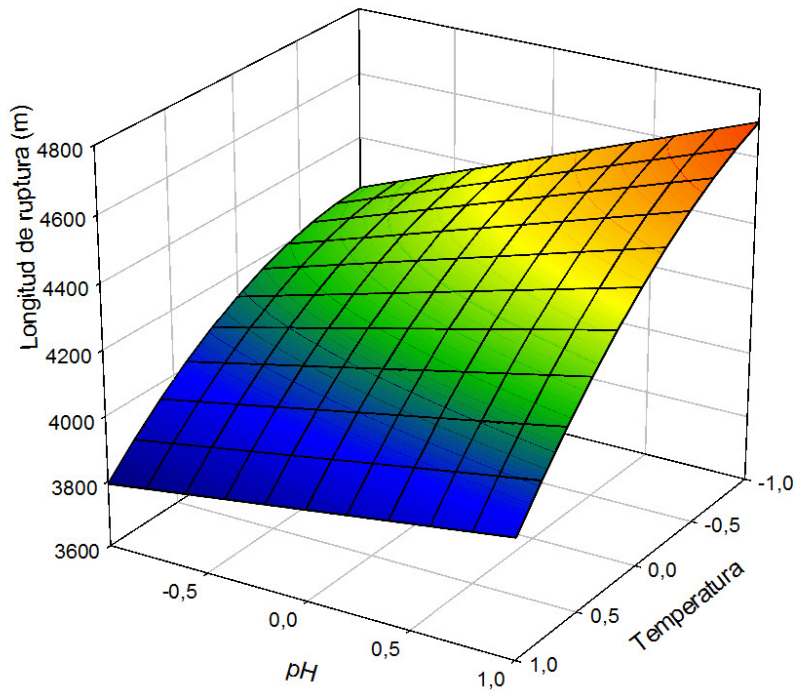


Figura VI.2.63. Variación del valor de longitud de ruptura de las hojas obtenidas a partir de pastas de abacá blanqueadas con la mezcla de perborato sódico y peróxido de hidrógeno en una sola etapa, con la concentración de perborato y la temperatura de operación, manteniendo otras variables independientes en sus valores óptimos

$pH = -1$; $PB = 0$; $P = -1$

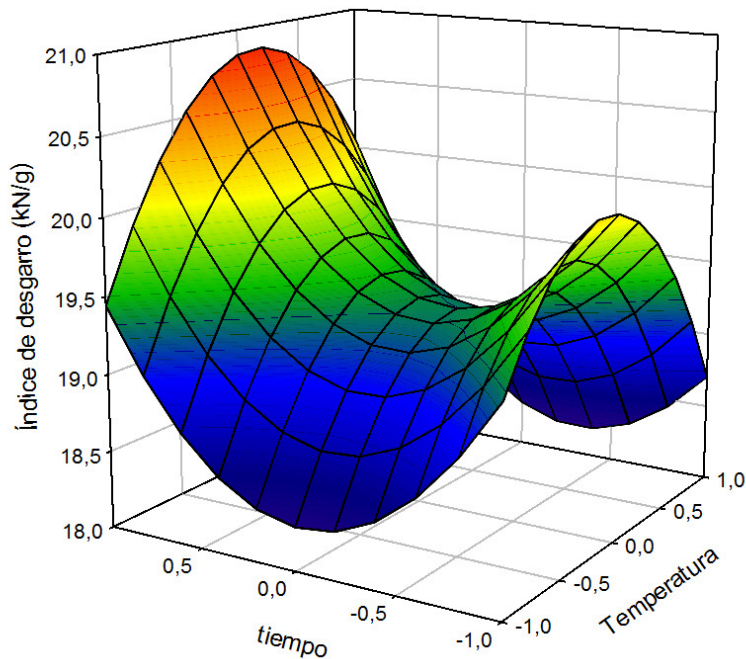


Figura VI.2.63. Variación del valor de índice de desgarro de las hojas obtenidas a partir de pastas de abacá blanqueadas con la mezcla de perborato sódico y peróxido de hidrógeno en una sola etapa, con el tiempo y la temperatura de operación, manteniendo otras variables independientes en sus valores óptimos

VI.2.2.3. Condiciones de operación más favorables

Para proponer unas condiciones de operación concretas, de compromiso, de manera que las propiedades de resistencia de las hojas de papel sean lo más aceptables posible, con la mayor blancura posible, y el máximo consumo posible de los reactivos empleados, se procede como se indica a continuación.

Atendiendo a la conjunción de las tablas VI.2.17, VI.2.18., VI.2.20., VI.2.21., VI.2.23. y VI.2.24. pueden proponerse varias alternativas para los valores de las variables de operación, de manera que se obtengan pastas y hojas de papel con características no muy alejadas de sus valores óptimos, y al mismo tiempo se ahorre energía, reactivos y capital inmovilizado para las instalaciones industriales, al operar con valores de temperatura, tiempo, pH y concentraciones de peróxido y perborato menores que los máximos considerados:

Al simular, con los supuestos arriba señalados, el proceso de blanqueo mediante la aplicación de las ecuaciones 6.11. a 6.28., se encuentran los valores correspondientes de las variables dependientes relacionadas con las pastas y con las hojas de papel obtenidas de ellas, que se presentan en la tabla VI.2.25. En dicha tabla también se encuentran las desviaciones porcentuales de las variables dependientes respecto a sus valores óptimos.

A continuación se describen los casos más recomendables, que se muestran en la tabla VI.2.25., para los supuestos de operar, con:

- A)** Valores de la temperatura medios-altos (0,35), del tiempo altos (1), del pH altos (0,63), de la concentración de perborato sódico medios (0,07), y de la de concentración de peróxido de hidrógeno altos (1);
- B)** Valores de la temperatura altos (1), del tiempo altos (0,7), del pH medios (0,04), de la concentración de perborato sódico medios (-0,03), y de la de concentración de peróxido de hidrógeno altos (1);
- C)** Valores de la temperatura bajos (-1), del tiempo bajos (-1), del pH altos (1), de la concentración de perborato sódico medio bajos (-0.54), y de la de concentración de peróxido de hidrógeno bajos (-1);
- D)** Valores de la temperatura altos (1), del tiempo altos (1), del pH medios (0,29), de la concentración de perborato sódico medio altos (0.55), y de la de concentración de peróxido de hidrógeno medio - bajos (-0,21);
- E)** Valores de la temperatura altos (1), del tiempo medios (0,24), del pH altos (1), de la concentración de perborato sódico medios (- 0,01), y de la de concentración de peróxido de hidrógeno altos (1);

De acuerdo con la tabla VI.2.25., se puede observar que trabajar bajo las condiciones anteriores supone:

CASO A: Buenos resultados de las pruebas de resistencia de las hojas que difieren menos de un 15% de sus valores óptimos, excepto para el alargamiento que se desvía en menos de un 20% de su valor óptimo. La blancura (76,87%), el índice kappa (7,77) y la viscosidad (1402,66), se desvían en menos de un 2, 9 y 16% de sus valores óptimos, respectivamente. A la vez se obtiene los valores del contenido en α - y holocelulosa, que se desvían en menos de un 7 y 1% de sus valores óptimos, respectivamente. La desviación del valor de índice Scott no supera el 5% respecto a su valor más deseado.

CASO B: Se obtienen buenos resultados de las propiedades de las pastas: viscosidad (1345,60 mL/g), índice kappa (7,77), grado de refino (25,56 °SR), índice Scott (265,72 J/m²), que se desvían en menos de un 20% de sus valores óptimos, con la excepción del valor de la porosidad, que en este caso muestra una mayor desviación. Asimismo, el valor de la blancura (76,82%) se desvía en menos de un 3% de su valor óptimo. Se obtiene las hojas de papel con elevados valores de alargamiento (3,66%), longitud de ruptura (3917,80 m), índice de estallido (3,17 kN/g), e índice de desgarró (16,96 mNm²/g), que en ningún caso se desvían en más de un 20% de sus valores óptimos. Además se obtiene las pastas con buenas características de composición química, sobre todo en los casos de contenido en lignina, α - y holocelulosa.

CASO C: Se aumenta la economía del proceso alcanzando bajo consumo de los reactivos de blanqueo por 1 g de pasta seca, cuyo valor se desvía en un 10% de su valor óptimo. Además se obtiene las hojas de papel con elevados valores que difieren en menos del 1, 6, 9, 15% para el índice de estallido (3,79 kN/g), la longitud de ruptura (4420,55 m), índice de desgarró (18,98 mNm²/g), y el alargamiento (3,91%), respectivamente. Asimismo se obtiene buenos valores del índice de Scott (268,74 J/m²), del índice kappa (7,58), y de la viscosidad (1392,20 mL/g), que difieren en menos de un 6, 6, 17% de sus valores más deseados. De mismo modo se obtiene pastas con buenas características químicas. El valor de la blancura (68,09%) se desvía un 14% de su valor óptimo, lo que supone, que las condiciones de operación propuestas resultan en pastas y hojas de papel con buenas características físico-químicas, pero con un menor grado de blancura. Este supuesto supone un ahorro de energía al operar con el tiempo corto (25 min.) y la temperatura (55 °C), la concentración de perborato (1,92% s.p.s.), y peróxido (0,5% s.p.s.) reducidas.

CASO D: Se obtiene pasta con un elevado valor de la porosidad, y buenas valores de relacion entre reactivo consumido y reactivo inicial. La blancura (76,78%) se desvía en menos de un 3% de su valor más deseado.

CASO E: Se obtiene pastas con un bajo valor de la porosidad que difiere en menos de un 10% de su valor óptimo, Se obtiene pastas con elevados valores de la viscosidad y bajos del índice

kappa, que se desvían en menos de un 7 y 15% de sus valores más deseados. La blancura de las pastas se desvía en menos de un 3·% de su valor óptimo. Asimismo, se obtiene las hojas de papel con buenas características físicas.

Tabla VI.2.25. Valores de las variables dependientes consideradas en el blanqueo de las pastas y sus desviaciones respecto a los valores óptimos, al operar bajo las condiciones de operación que se especifican

| Variable dependiente | | Valor de la variable dependiente y desviación respecto a su valor óptimo | | | | |
|----------------------|------------|--|----------|----------|----------|----------|
| | | Caso a | Caso b | Caso c | Caso d | Caso d |
| Holo | Valor | 99,04 | 97,70 | 97,92 | 97,51 | 97,90 |
| | Desviación | 0,78 | 2,12 | 1,90 | 2,31 | 1,93 |
| α -cel | Valor | 86,37 | 84,96 | 88,25 | 87,97 | 85,58 |
| | Desviación | 7,14 | 8,67 | 5,13 | 5,42 | 7,99 |
| Llg | Valor | 0,24 | 0,20 | 0,24 | 0,43 | 0,40 |
| | Desviación | -2267,58 | -1909,63 | -2298,32 | -4053,32 | -3724,51 |
| CZ | Valor | 1,21 | 1,04 | 0,97 | 1,09 | 1,12 |
| | Desviación | 48,27 | 27,80 | 19,23 | 33,72 | 37,24 |
| EAB | Valor | 0,11 | 0,12 | 0,04 | 0,13 | 0,13 |
| | Desviación | 558,46 | 582,06 | 123,90 | 669,81 | 684,62 |
| VIS | Valor | 1402,66 | 1345,60 | 1392,20 | 1273,48 | 1418,78 |
| | Desviación | 16,11 | 19,52 | 16,74 | 23,84 | 15,15 |
| IK | Valor | 7,77 | 7,77 | 7,58 | 7,60 | 7,67 |
| | Desviación | 8,65 | 8,68 | 6,05 | 6,31 | 7,28 |
| SR | Valor | 26,58 | 25,56 | 27,85 | 25,08 | 25,00 |
| | Desviación | 22,01 | 17,35 | 27,85 | 15,13 | 14,76 |
| IB | Valor | 76,87 | 76,82 | 68,09 | 76,78 | 76,63 |
| | Desviación | 2,52 | 2,58 | 13,65 | 2,63 | 2,82 |
| P | Valor | 9,26 | 8,85 | 8,72 | 11,12 | 5,99 |
| | Desviación | 69,90 | 62,42 | 60,01 | 104,01 | 10,00 |
| Scott | Valor | 271,55 | 265,72 | 268,74 | 269,24 | 265,08 |
| | Desviación | 4,57 | 6,62 | 5,55 | 5,38 | 6,84 |
| ErcRi | Valor | 45,07 | 48,87 | 35,90 | 55,22 | 44,29 |
| | Desviación | 30,34 | 24,46 | 44,50 | 14,65 | 31,54 |
| mRcPs | Valor | 74,23 | 75,62 | 23,72 | 79,11 | 72,66 |
| | Desviación | 244,24 | 250,71 | 10,00 | 266,87 | 236,97 |
| AI | Valor | 3,66 | 3,66 | 3,91 | 2,91 | 3,65 |
| | Desviación | 20,00 | 20,00 | 14,57 | 36,41 | 20,33 |
| LR | Valor | 4033,49 | 3917,80 | 4420,55 | 3542,04 | 3959,65 |
| | Desviación | 14,25 | 16,71 | 6,02 | 24,70 | 15,82 |
| IE | Valor | 3,44 | 3,17 | 3,79 | 3,09 | 3,08 |
| | Desviación | 10,59 | 17,54 | 1,42 | 19,81 | 20,08 |
| ID | Valor | 18,34 | 16,96 | 18,98 | 15,27 | 16,20 |
| | Desviación | 12,05 | 18,70 | 9,02 | 26,78 | 22,34 |

Caso a: temperatura =75.3°C; tiempo = 115 min.; pH = 10,63; concentración de perborato = 3.14%; concentración de peróxido = 1,5%

Caso b: temperatura, = 85°C; tiempo = 101,6 min.; pH = 10,05; concentración de perborato = 2.95%; concentración de peróxido = 1,5%

Caso c: temperatura, = 55°C; tiempo = 25min.; pH = 11; concentración de perborato =1,92%; concentración de peróxido = 0,5%

Caso d: temperatura, = 85°C; tiempo = 115min.; pH = 10,29; concentración de perborato =4,1%; concentración de peróxido = 0.89%

Caso e: temperatura, = 85°C; tiempo = 80,81min.; pH = 11; concentración de perborato =2,97%; concentración de peróxido = 1,5%

VI.2.3. Blanqueo TCF de pasta de abacá con la mezcla de ácido peracético y perborato sódico en una sola etapa

En este apartado se procede al estudio de un proceso de blanqueo TCF de pasta de abacá “a la sosa”, utilizando como agente de blanqueo una mezcla de perborato sódico y ácido peracético.

Los valores considerados para las variables independientes de operación elegidas (temperatura, tiempo de proceso, pH y concentración de ácido peracético y perborato sódico), para los veintisiete experimentos que requiere el diseño factorial de experimentos seguido, se presentan en la tabla VI.2.25. La temperatura osciló entre 55 y 85 °C, el tiempo entre 30 y 120 min., el pH entre 9 y 11, la concentración de perborato sódico entre 1 y 5% sobre pasta seca, y la concentración de ácido peracético sódico entre 0,5 y 3,5% sobre pasta seca.

Estos valores corresponden a los valores normalizados que se presentan en la tabla VI.2.26.

Los resultados obtenidos para las variables que caracterizan la composición de las pastas celulósicas a las pastas celulósicas blanqueadas (contenido en lignina, contenido en holocelulosa, contenido en α -celulosa, contenido en cenizas, extraíbles etanol-benceno, extraíbles agua-caliente) para cada uno de los experimento anteriores se presentan en la tabla VI.2.27. Los resultados para las variables que caracterizan las propiedades de las pastas blanqueadas, y las hojas de papel resultantes (grado de refino, índice kappa, viscosidad, blancura, miliequivalente de consumo de reactivos por 1 g de pasta seca, índice de desgarr, índice de estallido, alargamiento, longitud de ruptura), para cada uno de los experimentos anteriores, se presentan en la tabla VI.2.28.

Los valores estimados mediante las ecuaciones anteriores, en la mayoría de los casos reproducen los resultados experimentales de las distintas variables dependientes consideradas para las pastas con errores menores del 15%.

Para el estudio de la influencia de las variables del proceso de blanqueo de pasta de abacá “a la sosa” con ácido peracético y perborato sódico (temperatura, tiempo, pH, concentración de ácido peracético, concentración de perborato sódico) sobre las variables que caracterizan a las pastas blanqueadas, se aplica el análisis de regresión múltiple, tal como se ha explicado con anterioridad en el capítulo V (epígrafe V.5), considerando como variables independientes las cinco variables de operación de la tabla VI.2.25., esas mismas variables al cuadrado y sus interacciones dos a dos, a la vez que se aplican los datos experimentales de las variables dependientes (que caracterizan a las pastas y hojas de papel obtenidas), de la tablas VI.2.27. y VI.2.28.

La selección de los términos estadísticamente significativos se realiza con el criterio de poseer un valor de F (de Snedecor) mayor de 4 y un nivel significación “p” asociado al t-Student.

Se tiene en cuenta además que los intervalos de confianza al 95% para los coeficientes de cada variable o parámetro constante de los modelos, no incluyan al cero.

Tabla VI.2.25. Valores de las variables de operación utilizados en el diseño de experimentos empleado en el blanqueo de las pastas

| ENSAYO | Te (°C) | ti (min) | pH | PB (%) | PA (%) |
|--------|---------|----------|----|--------|--------|
| 1 | 85 | 120 | 11 | 5 | 3,5 |
| 2 | 85 | 120 | 11 | 1 | 0,5 |
| 3 | 85 | 120 | 9 | 5 | 0,5 |
| 4 | 85 | 120 | 9 | 1 | 3,5 |
| 5 | 85 | 30 | 11 | 5 | 0,5 |
| 6 | 85 | 30 | 11 | 1 | 3,5 |
| 7 | 85 | 30 | 9 | 5 | 3,5 |
| 8 | 85 | 30 | 9 | 1 | 0,5 |
| 9 | 70 | 120 | 11 | 5 | 0,5 |
| 10 | 70 | 120 | 11 | 1 | 3,5 |
| 11 | 70 | 120 | 9 | 5 | 3,5 |
| 12 | 70 | 120 | 9 | 1 | 0,5 |
| 13 | 70 | 30 | 11 | 5 | 3,5 |
| 14 | 70 | 30 | 11 | 1 | 0,5 |
| 15 | 70 | 30 | 9 | 5 | 0,5 |
| 16 | 70 | 30 | 9 | 1 | 3,5 |
| 17 | 85 | 75 | 10 | 3 | 2 |
| 18 | 70 | 75 | 10 | 3 | 2 |
| 19 | 55 | 120 | 10 | 3 | 2 |
| 20 | 55 | 30 | 10 | 3 | 2 |
| 21 | 55 | 75 | 11 | 3 | 2 |
| 22 | 55 | 75 | 9 | 3 | 2 |
| 23 | 55 | 75 | 10 | 5 | 2 |
| 24 | 55 | 75 | 10 | 1 | 2 |
| 25 | 55 | 75 | 10 | 3 | 3,5 |
| 26 | 55 | 75 | 10 | 3 | 0,5 |
| 27 | 55 | 75 | 10 | 3 | 2 |

Te: Temperatura de trabajo; ti: Tiempo de operación; pH: pH fijado; PB: Porcentaje de perborato sódico respecto a peso de pasta seca; PA: Porcentaje de peróxido de hidrógeno respecto a peso de pasta seca.

Tabla VI.2.26. Valores normalizados de las variables de operación utilizadas en el diseño de experimentos empleado en el blanqueo de las pastas

| ENSAYO | X_{Te} | X_{ti} | X_{pH} | X_{PB} | X_{PA} |
|--------|----------|----------|----------|----------|----------|
| 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| 2 | 1 | 1 | 1 | -1 | -1 |
| 3 | 1 | 1 | -1 | 1 | -1 |
| 4 | 1 | 1 | -1 | -1 | 1 |
| 5 | 1 | -1 | 1 | 1 | -1 |
| 6 | 1 | -1 | 1 | -1 | 1 |
| 7 | 1 | -1 | -1 | 1 | 1 |
| 8 | 1 | -1 | -1 | -1 | -1 |
| 9 | -1 | 1 | 1 | 1 | -1 |
| 10 | -1 | 1 | 1 | -1 | 1 |
| 11 | -1 | 1 | -1 | 1 | 1 |
| 12 | -1 | 1 | -1 | -1 | -1 |
| 13 | -1 | -1 | 1 | 1 | 1 |
| 14 | -1 | -1 | 1 | -1 | -1 |
| 15 | -1 | -1 | -1 | 1 | -1 |
| 16 | -1 | -1 | -1 | -1 | 1 |
| 17 | 1 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 18 | -1 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 19 | 0 | 1 | 0 | 0 | 0 |
| 20 | 0 | -1 | 0 | 0 | 0 |
| 21 | 0 | 0 | 1 | 0 | 0 |
| 22 | 0 | 0 | -1 | 0 | 0 |
| 23 | 0 | 0 | 0 | 1 | 0 |
| 24 | 0 | 0 | 0 | -1 | 0 |
| 25 | 0 | 0 | 0 | 0 | 1 |
| 26 | 0 | 0 | 0 | 0 | -1 |
| 27 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |

X_{Te} : Temperatura de trabajo normalizada; X_{ti} : Tiempo de trabajo normalizado; X_{pH} : pH de trabajo normalizado; X_{PB} : Concentración de perborato normalizada; X_{PA} : Concentración de peracético normalizada

Tabla VI.2.27. Valores experimentales de la composición de las pastas de abacá “a la sosa” blanqueadas con la mezcla de peróxido de hidrógeno y perborato sódico en una sola etapa

| Ensayo | CZ | EAB | EAC | Lig | Holo | α -cel |
|--------|------|------|------|------|-------|---------------|
| 1 | 1,03 | 0,17 | 0,88 | 1,71 | 98,12 | 87,44 |
| 2 | 1,01 | 0,18 | 0,60 | 1,78 | 98,12 | 83,59 |
| 3 | 0,97 | 0,13 | 0,55 | 2,22 | 96,59 | 87,84 |
| 4 | 1,09 | 0,18 | 0,13 | 4,67 | 97,23 | 88,58 |
| 5 | 1,01 | 0,12 | 0,33 | 4,63 | 96,10 | 87,37 |
| 6 | 1,06 | 0,01 | 8,84 | 3,64 | 87,60 | 79,56 |
| 7 | 1,09 | 0,14 | 6,49 | 4,62 | 85,06 | 78,98 |
| 8 | 0,55 | 0,11 | 0,61 | 3,97 | 97,32 | 88,71 |
| 9 | 0,85 | 0,19 | 1,19 | 4,57 | 95,88 | 87,40 |
| 10 | 1,26 | 0,15 | 1,51 | 4,40 | 95,63 | 88,13 |
| 11 | 1,17 | 0,11 | 2,29 | 5,91 | 95,04 | 87,45 |
| 12 | 0,84 | 0,13 | 1,97 | 2,12 | 95,91 | 87,61 |
| 13 | 0,99 | 0,15 | 0,33 | 7,51 | 94,55 | 87,40 |
| 14 | 0,81 | 0,06 | 0,74 | 5,55 | 97,07 | 88,54 |
| 15 | 0,88 | 0,07 | 1,27 | 7,07 | 96,79 | 89,11 |
| 16 | 0,98 | 0,14 | 1,59 | 5,21 | 96,62 | 90,10 |
| 17 | 1,27 | 0,17 | 1,62 | 7,34 | 97,55 | 79,91 |
| 18 | 1,20 | 0,18 | 0,85 | 7,56 | 97,27 | 90,50 |
| 19 | 0,93 | 0,12 | 0,11 | 4,55 | 97,17 | 74,25 |
| 20 | 1,13 | 0,13 | 1,00 | 5,86 | 96,80 | 75,59 |
| 21 | 1,39 | 0,17 | 0,39 | 6,48 | 96,98 | 99,70 |
| 22 | 1,14 | 0,22 | 0,59 | 8,39 | 96,92 | 94,77 |
| 23 | 1,20 | 0,19 | 1,72 | 6,07 | 96,79 | 93,67 |
| 24 | 1,15 | 0,23 | 2,11 | 6,76 | 96,31 | 93,49 |
| 25 | 1,15 | 0,15 | 1,48 | 5,29 | 96,64 | 87,57 |
| 26 | 1,02 | 0,14 | 0,00 | 3,44 | 98,06 | 88,54 |
| 27 | 1,28 | 0,15 | 0,75 | 5,93 | 97,67 | 88,19 |

CZ: Contenido en cenizas (%), EAB: Extraíbles etanol-benceno (%), EAC: Extraíbles en agua caliente (%), Lig: Contenido en lignina (%), Hol: Contenido en holocelulosa (%), α -cel: Contenido en α -celulosa (%).

Tabla VI.2.28. Valores experimentales de las propiedades de las pastas y de hojas de papel obtenidas a partir de pastas de de abacá “a la sosa, blanqueadas con la mezcla de peróxido de hidrógeno y perborato sódico en una sola etapa

| Ensayo | VIS | IK | SR | IB | mRcPs | ID | AL | LR | IE |
|--------|------|------|-------|-------|-------|-------|------|------|------|
| 1 | 355 | 5,70 | 29,25 | 84,5 | 2,01 | 13,74 | 4,29 | 4048 | 3,03 |
| 2 | 1400 | 6,92 | 27,5 | 77,03 | 0,21 | 16,88 | 5,93 | 4678 | 3,21 |
| 3 | 1337 | 7,11 | 27,25 | 78,66 | 0,72 | 18,78 | 3,17 | 3170 | 3,97 |
| 4 | 1237 | 7,33 | 28 | 82,48 | 1,64 | 17,12 | 2,96 | 2394 | 3,78 |
| 5 | 1345 | 8,05 | 24,25 | 75,55 | 0,34 | 16,61 | 3,99 | 3571 | 3,62 |
| 6 | 1221 | 6,70 | 24,5 | 81,03 | 0,77 | 18,33 | 3,04 | 2548 | 3,76 |
| 7 | 1108 | 7,87 | 24 | 77,87 | 1,03 | 18,17 | 4,79 | 3287 | 3,76 |
| 8 | 1457 | 8,30 | 24 | 72 | 0,04 | 18,64 | 3,40 | 2819 | 3,88 |
| 9 | 1344 | 9,09 | 24 | 77,13 | 0,39 | 16,52 | 3,90 | 3230 | 3,32 |
| 10 | 946 | 6,62 | 25 | 81,9 | 0,10 | 16,62 | 3,81 | 3170 | 3,53 |
| 11 | 1329 | 7,92 | 25,75 | 78,44 | 0,29 | 19,08 | 2,72 | 2332 | 3,79 |
| 12 | 1405 | 7,85 | 26 | 71,7 | 0,07 | 18,88 | 3,18 | 2532 | 3,73 |
| 13 | 1181 | 7,49 | 25,25 | 77,4 | 0,73 | 17,87 | 2,48 | 2238 | 4,11 |
| 14 | 1312 | 7,72 | 26,5 | 71,6 | 0,08 | 19,11 | 5,59 | 4123 | 3,45 |
| 15 | 1481 | 8,17 | 26 | 71,08 | 0,33 | 16,78 | 4,67 | 3720 | 3,67 |
| 16 | 1386 | 7,80 | 23,75 | 75,88 | 0,42 | 16,10 | 4,91 | 3308 | 3,50 |
| 17 | 1066 | 6,85 | 25 | 80,37 | 0,93 | 17,23 | 4,38 | 4017 | 3,64 |
| 18 | 1207 | 7,33 | 27 | 76,3 | 0,12 | 17,87 | 4,54 | 3899 | 3,71 |
| 19 | 1209 | 7,40 | 28 | 78,08 | 0,23 | 17,96 | 4,60 | 4062 | 3,45 |
| 20 | 1346 | 7,70 | 24,75 | 75,82 | 0,07 | 18,02 | 4,83 | 4029 | 3,50 |
| 21 | 924 | 6,54 | 28 | 81,59 | 0,96 | 16,60 | 4,95 | 3985 | 3,37 |
| 22 | 1143 | 8,20 | 23,5 | 77,15 | 0,95 | 17,60 | 4,68 | 3545 | 3,45 |
| 23 | 1127 | 7,15 | 23 | 78,2 | 0,73 | 18,06 | 4,56 | 4105 | 3,33 |
| 24 | 1253 | 7,45 | 23 | 76,08 | 0,32 | 18,86 | 4,86 | 4042 | 3,42 |
| 25 | 670 | 7,25 | 23,75 | 78,7 | 0,79 | 19,13 | 4,53 | 3606 | 3,61 |
| 26 | 977 | 7,74 | 24 | 75,74 | 0,27 | 19,54 | 5,29 | 4249 | 3,49 |
| 27 | 1061 | 7,64 | 24,5 | 78,38 | 0,53 | 18,30 | 4,96 | 4141 | 3,48 |

VIS: Viscosidad (mL/g), IK: Índice kappa, SR: Grado de refino ($^{\circ}$ SR), IB: Blancura (%), mRcPs: mili equivalente del reactivo consumido por pasta seca (meq/g p.s.), ID: Índice de desgarrar (mNm²/g), AL: Alargamiento (%), LR: Longitud de ruptura (m), IE: Índice de estallido (kN/g),

VI.2.3.1. Características de la composición de las pastas celulósicas blanqueadas

Al ajustar los datos experimentales de la tabla VI.2.27., a un modelo polinómico de segundo grado mediante un programa de regresión múltiple, para las distintas variables dependientes, las ecuaciones relacionadas con las propiedades de las pastas son las siguientes:

$$\text{Holo} = 97.2285 - 0.6147X_{Te} + 1.2097X_{ti} - 1.4081X_{PA} - 1.8558X_{PB}^2 + 1.6596X_{Te}X_{ti} - 1.0193X_{Te}X_{PA} + 1.4351X_{ti}X_{PA} + 1.2398X_{pH}X_{PB} \quad 6.29.$$

$$\alpha\text{-cel} = 88.0799 - 1.9030X_{Te} - 2.8634X_{Te}^2 - 13.1518X_{ti}^2 + 9.1646X_{pH}^2 + 5.5088X_{PB}^2 + 1.0876X_{Te}X_{ti} + 1.4280X_{ti}X_{PA} + 1.3374X_{pH}X_{PB} \quad 6.30.$$

$$\text{Lig} = 6.5502 - 0.8519X_{Te} - 0.8961X_{ti} - 2.1985X_{PA}^2 - 0.5406X_{Te}X_{PB} \quad 6.31.$$

$$\text{CZ} = 1.1986 + 0.1044X_{PA} - 0.2182X_{ti}^2 - 0.0581X_{pH}X_{PB} \quad 6.32.$$

$$\text{EAB} = 0.1779 + 0.0232X_{ti} - 0.0496X_{ti}^2 + 0.0334X_{PB}^2 - 0.0338X_{PA}^2 - 0.0119X_{Te}X_{pH} + 0.0159X_{ti}X_{pH} - 0.0125X_{ti}X_{PB} + 0.0214X_{pH}X_{PB} - 0.0122X_{pH}X_{PA} \quad 6.33.$$

$$\text{EAC} = 0.7484 + 0.4618X_{Te} - 0.6656X_{ti} - 0.1678X_{PB} + 0.9043X_{PA} + 0.3894X_{Te}^2 - 0.3611X_{pH}^2 + 1.0674X_{PB}^2 - 1.0702X_{Te}X_{ti} + 0.3890X_{Te}X_{pH} + 0.8561X_{Te}X_{PA} + 0.2546X_{ti}X_{PB} - 0.8625X_{ti}X_{PA} - 0.9538X_{pH}X_{PB} + 0.1630X_{pH}X_{PA} \quad 6.34.$$

Donde: Holo representa el contenido en holocelulosa (%), α -cel el contenido en α -celulosa (%), CZ el contenido en cenizas (%), EAB los extraíbles etanol-benceno (%), EAC los extraíbles en agua caliente (%), Lig el contenido en lignina (%), X_{Te} la temperatura normalizada, X_{ti} el tiempo de proceso normalizado, X_{pH} el pH normalizado, X_{PB} la concentración de perborato sódico normalizada y X_{PA} la concentración de ácido peracético normalizada

En la tabla VI.2.29. se presentan los valores de F de Snedecor, los mayores de p, los menores de t de Student, r múltiple y r cuadrado para las ecuaciones anteriores.

Tabla VI.2.29 Valores de parámetros estadísticos para las ecuaciones que relacionan las variables dependientes de las pastas blanqueadas con las variables de operación

| Variable dependiente | Parámetros estadísticos | | | | |
|----------------------|-------------------------|--------|----------------|---------|----------------|
| | F de Snedecor | P < | T de Student > | R mult. | R ² |
| Holo | 28,47 | 0,0137 | 2,7300 | 0,9627 | 0,9268 |
| α -cel | 21,03 | 0,0532 | 2,0700 | 0,9505 | 0,9034 |
| Lig | 13,08 | 0,0581 | 2,0000 | 0,8390 | 0,7039 |
| CZ | 15,09 | 0,0434 | 2,1400 | 0,8143 | 0,6631 |
| EAB | 10,19 | 0,0516 | 2,0900 | 0,9185 | 0,8437 |
| EAC | 10,19 | 0,0516 | 2,0900 | 0,9185 | 0,8437 |

Al representar los valores de las variables dependientes calculados mediante las ecuaciones 6.29. a 6.34., frente a los experimentales, de la tabla VI.2.27., se observa que en la mayoría de

los casos, se reproducen los errores menores del 2% para el contenido en holocelulosa, del 5% para el contenido en α -celulosa, y del 15% para el contenido en cenizas .

Los resultados experimentales se desvían respecto a los resultados estimados por las ecuaciones obtenidas en menos de 0,05; 0,5; y 2 unidades en los casos de los extraíbles en etanol-benceno, de los extraíbles en agua caliente, y del contenido en lignina, respectivamente. Algunos de esos resultados se puede observar en las gráficas de las figuras VI.2.64 -. VI.2.67.

En la tabla VI.2.30., se presentan los valores óptimos de las variables dependientes consideradas y los correspondientes valores normalizados de las variables de operación requeridos, encontrados mediante la programación no lineal múltiple [290] siguiendo el método de More y Toraldo [291], de forma similar que en los estudios anteriores.

Tabla VI.2.30. Valores de las variables de operación en el blanqueo, para obtener valores óptimos para las variables dependientes relacionadas con las pastas blanqueadas

| Variable dependiente | Valor óptimo de la variable dependiente (máximo o mínimo*) | Valores normalizados de las variables independientes para obtener valores óptimos de las variables dependientes | | | | |
|----------------------|--|---|-------|----|-------|----|
| | | Te | ti | pH | PB | PA |
| Holo | 100,68 | 1 | 1 | -1 | -0,33 | -1 |
| α -cel | 104,47 | -0,35 | -0,07 | -1 | -1 | |
| Lig* | 2,06 | 1 | 1 | | 1 | -1 |
| CZ* | 0,82 | | -1 | -1 | -1 | -1 |
| EAB* | 0,02 | 1 | -1 | 1 | -0,51 | 1 |
| EAC* | -0,51 | -0,82 | 1 | 1 | 0,41 | 1 |

En la tabla VI.2.31., se muestran los valores de los porcentajes de desviaciones máximas respecto a sus valores óptimos calculados para las variables dependientes consideradas. De este modo se puede determinar qué variables independientes influyen en mayor o menor medida sobre las variables dependientes consideradas.

De acuerdo con la tabla VI.2.31., de forma general podemos concluir que la concentración del perborato sódico y el pH son las variables que repercuten en menor medida sobre los valores de las variables dependientes que caracterizan composición de las pastas blanqueadas. Por el contrario, el tiempo de operación es la variable que más influye sobre los valores de las variables dependientes consideradas.

Actuando de manera similar que en los apartados anteriores (VI.2.1 y VI.2.2.), de la observación de esa tabla, de las ecuaciones anteriores y de las graficas VI.2.68.-VI.2.73., junto con otras tantas, que representan el cambio de las variables dependientes en función de

distintos valores normalizados de las independientes, se deduce que para cada variable dependiente que caracteriza la composición de las pastas he de realizar el blanqueo bajo unas condiciones de operación particulares.

Tabla VI.2.31. Valores de las variaciones máximas de las variables dependientes al cambiar una variable de operación manteniendo los restantes en sus valores óptimos, expresados como porcentaje de desviación respecto al óptimo

| Variable dependiente | Valores normalizados de las variables independientes para obtener las desviaciones máxima de las variables dependientes respecto al óptimo, al variar una variable de operación manteniendo las restantes en sus valores óptimos | | | | |
|--------------------------------|--|---------|---------|---------|---------|
| | Te | ti | pH | PB | PA |
| Holo | 4,10% | 2,85% | 0,82% | 3,28% | 4,82% |
| α-cel | 4,96% | 14,37% | 10,10% | 6,63% | 0,00% |
| Lig | 134,99% | 86,87% | 0,00% | 52,41% | 106,56% |
| CZ | 0,00% | 26,68% | 14,21% | 14,21% | 25,53% |
| EAB | 104,85% | 464,59% | 308,04% | 251,38% | 207,51% |

Siguiendo el modelo de análisis anteriormente explicado en los apartados anteriores, en las figuras VI.2.68. a VI.2.73., se han representado algunas de las variables dependientes, relacionadas con las propiedades de las pastas y hojas de papel, en función de dos variables independientes que más influyen en el proceso, manteniendo las otras tres variables independientes en sus valores óptimos.

De acuerdo con la tabla VI.2.30., y con las ecuaciones 6.29. a 6.34., para obtener las pastas con buenas propiedades químicas (alto contenido en α - y holocelulosa, bajo en lignina, cenizas, extraíbles en etanol-benceno y en agua caliente) conviene operar en los valores bajos del pH para el contenido en α - y holocelulosa, y del ácido peracético para el caso de lignina y α - y holocelulosa, y en los valores altos para el caso de los extraíbles en etanol-benceno y en agua caliente.

De forma más detallada, para un máximo contenido en holocelulosa hay que trabajar con valores altos de temperatura y de tiempo (1), con un valor medio-bajo de concentración de perborato sódico (-0,33), y con un valor bajo de pH y de ácido peracético (-1). En la gráfica VI.2.68., se puede observar la subida del valor del contenido en holocelulosa, a medida que aumenta la temperatura del proceso y disminuye la concentración de ácido peracético.

El óptimo contenido en α -celulosa, se alcanza trabajando con un valor medio de tiempo (-0,07), medio-bajo de temperatura (-0,35) y valores bajos (-1) de pH, concentración de perborato y peracético, que a la vez, de acuerdo con la ecuación 6.30., y con la tabla VI.2.31., muestra una limitada repercusión sobre valor de esta variable dependiente, tal y como se muestra en la figura VI.2.69. La variación de la concentración de ácido peracético de valores bajos (-1) a

altos (1), supone una reducción del contenido en α -celulosa de un 0,19% respecto a su valor óptimo. En la gráfica VI.2.70., se puede observar el cambio del valor del contenido en α -celulosa en función de las variables más influyentes de operación (tiempo y pH).

En el caso del contenido en lignina de acuerdo con la ecuación 6.31., el valor del pH no repercute sobre el valor de esta variable dependiente, y para alcanzar el valor óptimo de la variable respuesta conviene emplear una concentración baja de ácido peracético y valores elevados de las otras variables independientes. El pH no influye sobre esta variable dependiente. En la gráfica VI.2.71., se puede observar las variaciones del contenido en lignina en función de las variables más influyentes (temperatura y concentración de peracético), manteniendo las otras variables en sus valores más deseados.

Por otro lado para obtener pasta con el mínimo contenido en cenizas (0,82%), conviene operar con los valores bajos de todas variables independientes consideradas (-1). De acuerdo con la ecuación 6.32. La temperatura no influye sobre esta variable dependiente.

Con la intención de que los valores de extraíbles en etanol benceno y en agua caliente sean mínimos conviene trabajar con los valores altos (1) de la concentración de peracético y del pH en ambos casos. Además con un valor alto (1) de temperatura, medio bajo de concentración de perborato (-0,51) en un tiempo corto (-1) para los extraíbles en etanol-benceno y un tiempo largo (1), una medio-alta concentración de perborato (0,41) y baja temperatura (-0,82) para los extraíbles en agua caliente. En la gráfica VI.2.72., se puede observar el cambio del valor del contenido en extraíbles etanol – benceno en función del pH y del tiempo de operación, manteniendo las otras variables en sus valores óptimos.

Como se puede observar en la tabla VI.2.30., el valor óptimo del contenido en extraíbles en agua caliente es negativo, lo que se debe a los bajos valores experimentales de esta variable dependiente. No obstante, de acuerdo con la figura VI.2.66., y VI.2.73., y con la ecuación 6.34., esta variable dependiente se ajusta al modelo de predicción aplicado. De ahí que, se haya decidido eliminarla de la tabla VI.2.31., considerando la desviación respecto al óptimo como mínima.

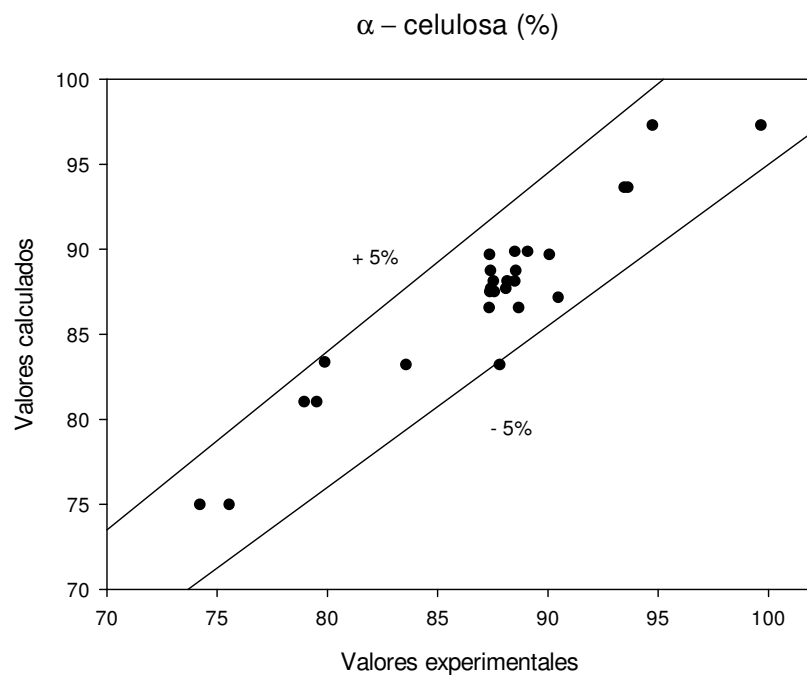


Figura VI.2.64. Contenido en α -celulosa de las pastas de abacá blanqueadas con la mezcla de ácido peracético y perborato sódico en una sola etapa calculados mediante la ecuación 6.30., frente a los valores experimentales

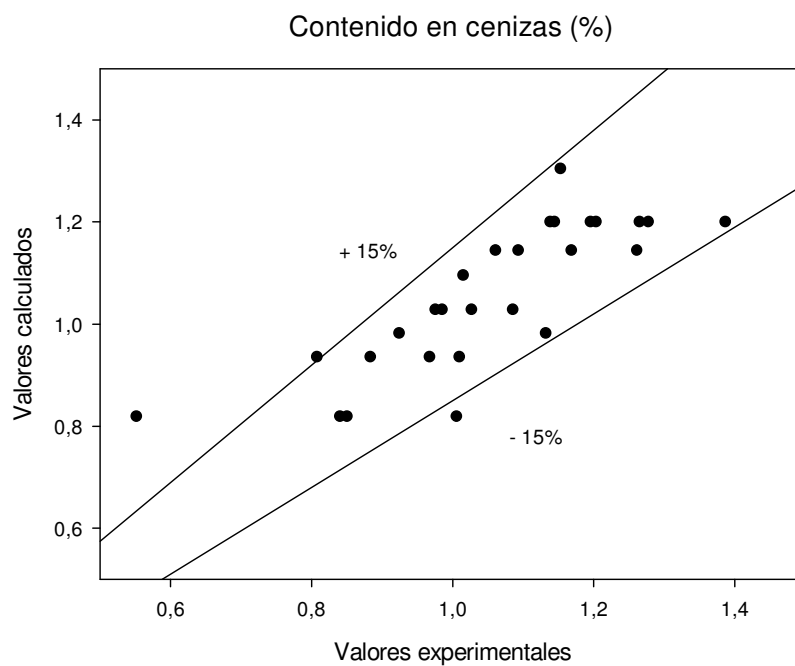


Figura VI.2.65. Contenido en extraíbles etanol – benceno de las pastas de abacá blanqueadas con la mezcla de ácido peracético y perborato sódico en una sola etapa calculados mediante la ecuación 6.32., frente a los valores experimentales

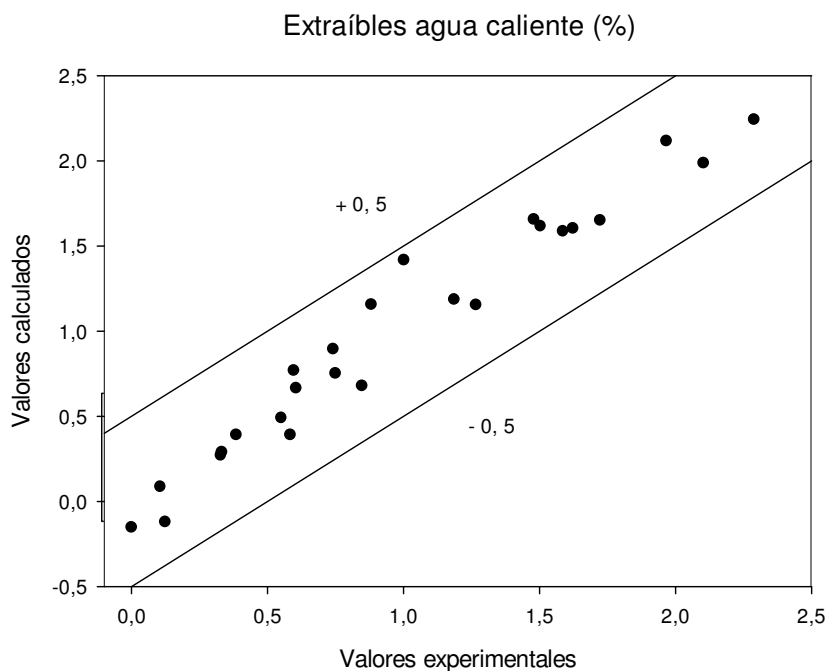


Figura VI.2.66. Contenido en extraíbles en agua –caliente de las pastas de abacá blanqueadas con la mezcla de ácido peracético y perborato sódico en una sola etapa calculados mediante la ecuación 6.34., frente a los valores experimentales

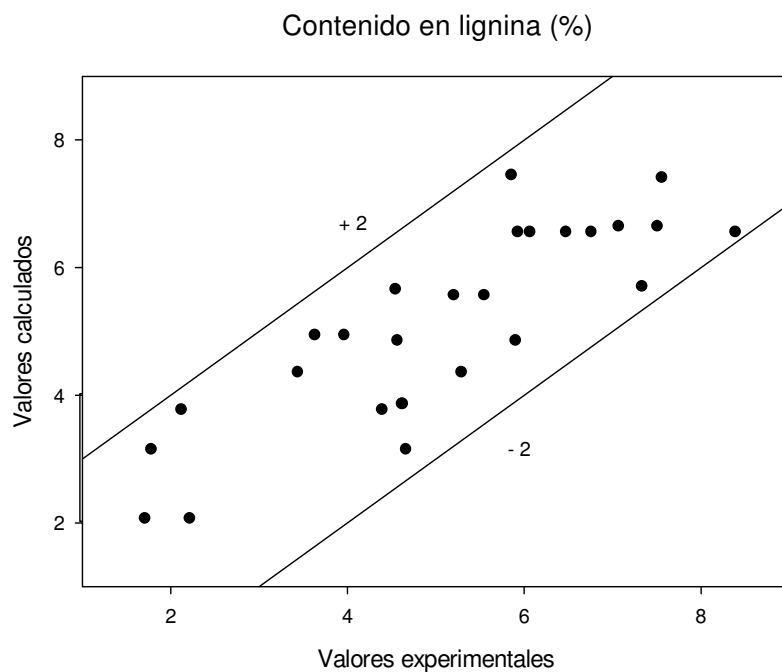


Figura VI.2.67. Contenido en lignina de las pastas de abacá blanqueadas con la mezcla de ácido peracético y perborato sódico en una sola etapa calculados mediante la ecuación 6.31., frente a los valores experimentales

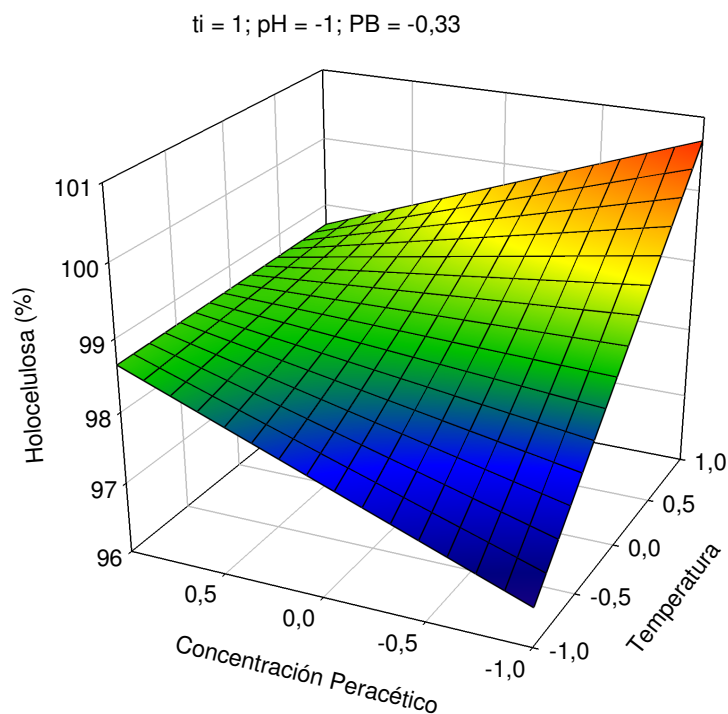


Figura VI.2.68. Variación del contenido en holocelulosa de las pastas de abacá blanqueadas con la mezcla de ácido peracético y perborato sódico en una sola etapa, con la temperatura de operación y la concentración de ácido peracético, manteniendo otras variables independientes en sus valores óptimos

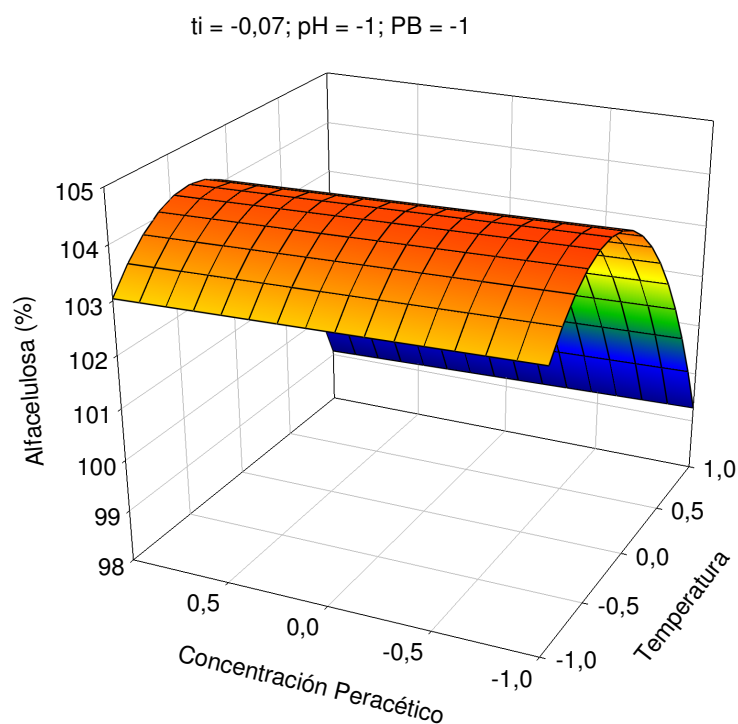


Figura VI.2.69. Variación del contenido en α -celulosa de las pastas de abacá blanqueadas con la mezcla de ácido peracético y perborato sódico en una sola etapa, con la temperatura de operación y la concentración de ácido peracético, manteniendo otras variables independientes en sus valores óptimos

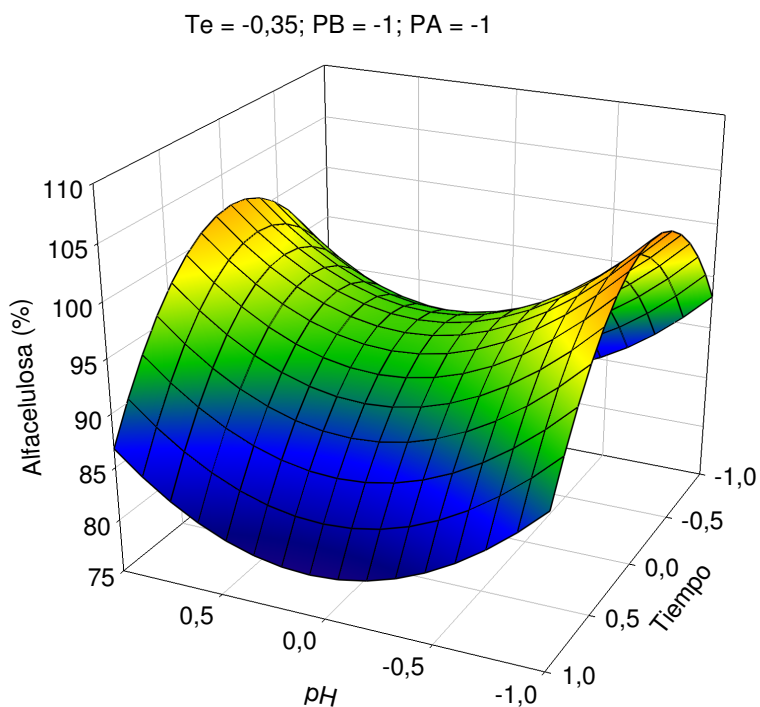


Figura VI.2.70. Variación del contenido en α -celulosa de las pastas de abacá blanqueadas con la mezcla de ácido peracético y perborato sódico en una sola etapa, con el tiempo y el pH de operación, manteniendo otras variables independientes en sus valores óptimos

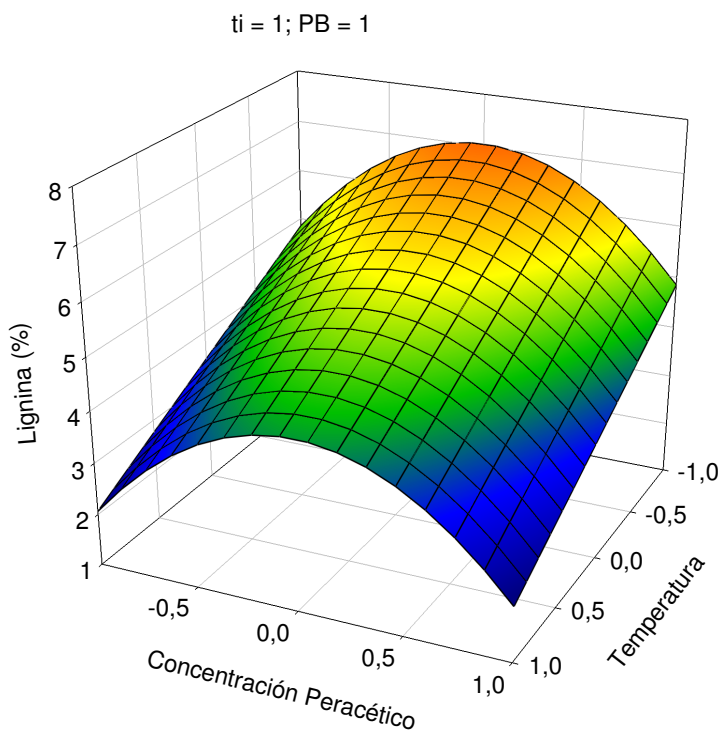


Figura VI.2.71. Variación de contenido en lignina de las pastas de abacá blanqueadas con la mezcla de ácido peracético y perborato sódico en una sola etapa, con la concentración de ácido peracético y la temperatura de operación manteniendo otras variables independientes en sus valores óptimos

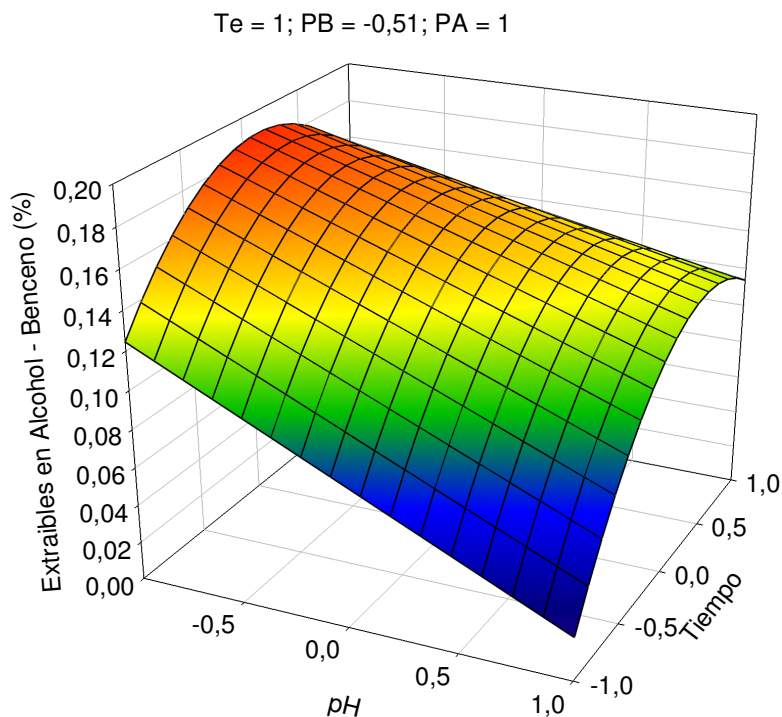


Figura VI.2.72. Variación de contenido en extraíbles etanol – benceno de las pastas de abacá blanqueadas con la mezcla de ácido peracético y perborato sódico en una sola etapa, con el tiempo y el pH de operación manteniendo otras variables independientes en sus valores óptimos

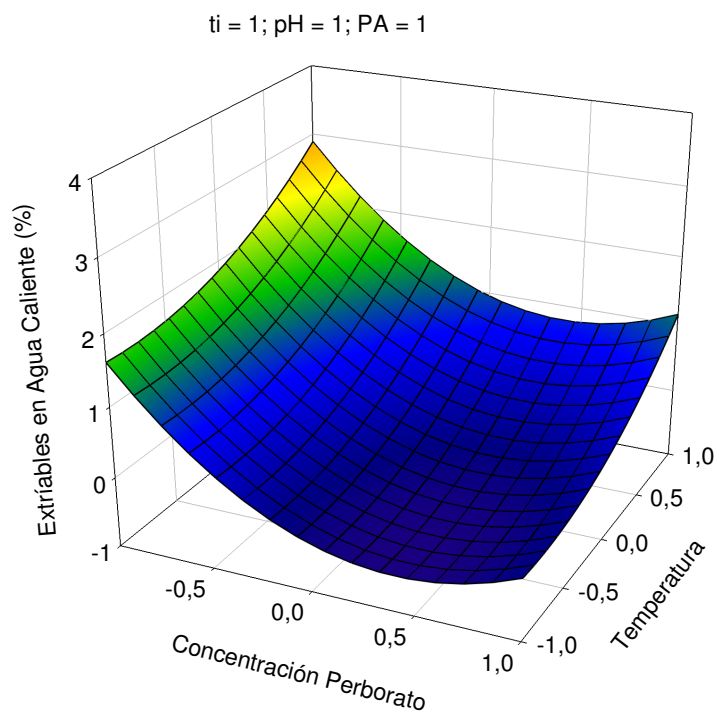


Figura VI.2.73. Variación de contenido en agua –caliente de las pastas de abacá blanqueadas con la mezcla de ácido peracético y perborato sódico en una sola etapa, con la temperatura y la concentración de perborato manteniendo otras variables independientes en sus valores óptimos

VI.2.3.2. Características de las pastas celulósicas blanqueadas

Procediendo como en los apartados anteriores, se encuentran las siguientes ecuaciones relacionadas con las características de las pastas de la tabla VI.2.28.:

$$\begin{aligned}
 \text{VIS} &= 1.055.9090 - 59.3026X_{Te} - 70.9205X_{ti} - 103.2256X_{pH} - 56.0986X_{PB} - 145.8526X_{PA} + 81.5061X_{Te}^2 \\
 &\quad + 222.0021X_{ti}^2 - 21.9852X_{pH}^2 + 134.6420X_{PB}^2 - 232.0187X_{PA}^2 - 29.1194X_{Te}X_{ti} - 90.9834X_{Te}X_{PB} - \\
 &\quad 57.3644X_{Te}X_{PA} - 55.6019X_{ti}X_{pH} - 22.5792X_{ti}X_{PB} - 57.4706X_{ti}X_{PA} - 26.4522X_{pH}X_{PB} - 67.3683X_{pH}X_{PA} - \\
 &\quad 46.7427X_{PB}X_{PA} \quad 6.35. \\
 \text{IK} &= 7.4771 - 0.2874X_{Te} - 0.2147X_{ti} - 0.3167X_{pH} - 0.3486X_{PA} - 0.2607X_{Te}X_{ti} - 0.1997X_{Te}X_{PB} - 0.2986X_{pH}X_{PA} \quad 6.36. \\
 \text{SR} &= 24.9389 + 0.9861X_{ti} + 2.0250X_{ti}^2 - 1.3500X_{PB}^2 + 1.0000X_{Te}X_{ti} \quad 6.38 \\
 \text{IB} &= 78.0567 + 1.5589X_{Te} + 1.7606X_{ti} + 1.2483X_{pH} + 0.5072X_{PB} + 2.6506X_{PA} - 0.9372X_{ti}^2 - 0.8231X_{PB}X_{PA} \quad 6.39 \\
 \text{mRcPs} &= 0.5290 + 0.2876X_{Te} + 0.1041X_{ti} + 0.1622X_{PB} + 0.2967X_{PA} - 0.3803X_{ti}^2 + 0.4244X_{pH}^2 + 0.1938X_{Te}X_{ti} \\
 &\quad + 0.2168X_{Te}X_{PA} + 0.1332X_{pH}X_{PB} \quad 6.40.
 \end{aligned}$$

Donde VIS representa la viscosidad (mL/g), IK el índice kappa, SR el grado de refino (°SR), IB la blancura (%), mRcPs el mili equivalente de consumo de reactivo por 1 g de pasta seca (meq/g p.s.), X_{Te} la temperatura normalizada, X_{ti} el tiempo de proceso normalizado, X_{pH} el pH normalizado, X_{PB} la concentración de perborato sódico normalizada y X_P la concentración de ácido peracético normalizada.

Los valores estimados mediante las ecuaciones anteriores reproducen los resultados experimentales de las distintas variables dependientes consideradas para las pastas, en mayoría de los casos con errores menores del 2% para la viscosidad, del 3 % para el grado de blancura, del 10% para el grado de refino y el índice kappa, del 15% para el miliequivalente de consumo de reactivos por un gramo de pasta seca. Algunos de esos resultados se puede observar en las figuras VI.2.74-. VI.2.75.

El modelo ensayado proporciona un buen ajuste de los datos experimentales al modelo polinómico considerado. Los valores de R-múltiple, R^2 de las ecuaciones 6.35. a 6.40. En la tabla VI.2.32., se presentan los valores de F de Snedecor, los mayores de p, los menores de t de Student, r múltiple y r cuadrado para las ecuaciones anteriores.

Actuando de forma similar, que en los apartados anteriores, para determinar qué valores de variables independientes proporcionan resultados óptimos de variables dependientes de las pastas, se ha aplicado la programación no lineal múltiple [290] siguiendo el método de More y Toraldo [291].

En la tabla VI.2.33., se muestran los valores óptimos y los correspondientes valores requeridos para las variables independientes, encontrados al utilizar la programación no lineal múltiple, mediante el método de More y Toraldo señalado antes.

Tabla VI.2.32. Valores de parámetros estadísticos para las ecuaciones que relacionan las variables dependientes de las pastas blanqueadas con las variables de operación

| Variable dependiente | Parámetros estadísticos | | | | |
|----------------------|-------------------------|--------|----------------|---------|----------------|
| | F de Snedecor | P < | T de Student > | R mult. | R ² |
| IK | 10,71 | 0,0366 | 2,2500 | 0,8932 | 0,7978 |
| VIS | 899,47 | 0,0094 | 3,5500 | 0,9998 | 0,9996 |
| mRcPs | 131,12 | 0,0532 | 2,0700 | 0,9505 | 0,9034 |
| SR | 7,98 | 0,0548 | 2,0300 | 0,7695 | 0,5921 |
| IB | 43,13 | 0,0361 | 2,2600 | 0,9699 | 0,9408 |

Tabla VI.2.33. Valores de las variables de operación en el blanqueo de pastas de abacá con la mezcla de ácido peracético y perborato sódica en una sola etapa, para obtener valores óptimos para las variables dependientes relacionadas con las pastas blanqueadas

| Variable dependiente | Valor óptimo de la variable dependiente (máximo o mínimo*) | Valores normalizados de las variables independientes para obtener valores óptimos de las variables dependientes | | | | |
|----------------------|--|---|-------|------|----|-------|
| | | Te | ti | pH | PB | PA |
| IK* | 5,55 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| VIS | 1705 | -1 | -1 | -1 | 1 | -0,02 |
| mRcPs | -0,48 | -1 | 1 | 0,16 | -1 | -1 |
| SR* | 23,1 | 1 | -0,49 | | -1 | |
| IB | 84,66 | 1 | 0,94 | 1 | -1 | 1 |

Los valores de las oscilaciones de las variables dependientes al alterar las variables de operación, se pueden obtener de las ecuaciones 6.35. a 6.40., en el intervalo considerado para las variables independientes, al ir cambiando cada una de las variables independientes y manteniendo las restantes en sus valores óptimos. Así, en la tabla VI.2.34., se presentan los valores de los porcentajes de desviación máximas respecto a sus valores óptimos calculados para las variables dependientes consideradas. De este modo se puede determinar qué variables independientes influyen en mayor o menor medida sobre las variables dependientes consideradas.

De ahí que, de forma general, podemos concluir que dentro de los rangos de operación estudiados la temperatura es la variable independiente que más repercute sobre el valor índice kappa, el tiempo de operación sobre el valor de grado de refino, y la concentración de ácido peracético sobre los valores de viscosidad y grado de blancura.

Tabla VI.2.34. Valores de las variaciones máximas de las variables dependientes al cambiar una variable de operación manteniendo los restantes en sus valores óptimos, expresados como porcentaje de desviación respecto al óptimo

| Variable dependiente | Valores normalizados de las variables independientes para obtener las desviaciones máxima de las variables dependientes respecto al óptimo, al variar una variable de operación manteniendo las restantes en sus valores óptimos | | | | |
|----------------------|--|--------|--------|--------|--------|
| | Te | ti | pH | PB | PA |
| VIS | 14,40% | 13,46% | 15,04% | 11,98% | 17,67% |
| IK | 26,94% | 17,13% | 22,17% | 7,20% | 23,32% |
| SR | 4,25% | 19,47% | 0,00% | 5,84% | 0,00% |
| IB | 3,68% | 4,16% | 2,95% | 0,75% | 8,21% |

De acuerdo con el análisis aplicado, De forma analógica que en los apartados anteriores (VI.2.1.1., y VI.2.1.2.) el rendimiento de las pastas oscila entre 100%, por lo consiguiente el valor de esta variable dependiente se considera constante.

Siguiendo el modelo de análisis anteriormente explicado en los apartados anteriores, en las figuras VI.2.76. a VI.2.79., se han representado algunas de las variables dependientes, relacionadas con las propiedades de las pastas y hojas de papel, en función de dos variables independientes que más influyen en el proceso, manteniendo las otras tres variables independientes en sus valores óptimos.

De acuerdo con la tabla VI.23., con las ecuaciones 6.36., y 6.39., y con las figuras VI.2.76. y, VI.2.77., junto con otras tantas que representan el cambio del valor de las variables dependientes en función de distintos valores normalizados de las independientes, para obtener una pasta más blanca, con menor índice kappa, las condiciones de trabajo deben ser más energéticas, manteniendo los valores de operación en subvalores elevados, excepto la concentración de perborato sódico que en el caso de blancura, debe permanecer baja (-1).

La variación del valor de índice de kappa y del índice de blancura en función de las variables independientes más influyentes (tiempo de operación, concentración de ácido peracético), manteniendo las restantes variables en sus valores más deseados, se puede observar en las gráficas VI.2.76.-VI.2.77.

Por otro lado, la máxima viscosidad (1794,83 mL/g), se alcanza operando con valores bajos (-1) de tiempo, temperatura y pH, un valor medio de concentración de ácido peracético (-0,02) y alto de perborato sódico (1). De ahí que, analizando las gráficas VI.2.78., se pueda deducir considerable reducción del valor de la viscosidad a medida que el aumenta el pH del proceso y la concentración de ácido peracético, manteniendo otras variables en sus valores óptimos.

Si el objetivo de blanqueo es conseguir pastas con condiciones óptimas para la fabricación de papel y obtener el mínimo grado de refino (23,1°SR) hay que trabajar con valores altos de temperatura (1), medio bajo (-0,49) de tiempo, y un valor bajo (-1) de perborato sódico. De acuerdo con la ecuación 7.38., las influencias del pH y de la concentración de peracético no son estadísticamente significativas para el valor de grado de refino.

Como se puede observar en la tabla VI.2.33., el valor óptimo del consumo de reactivos por 1 g. de pasta seca es negativo, lo que se debe a los bajos valores experimentales de esta variable dependiente. No obstante, de acuerdo con la figura VI.2.75., y VI.2.79., y con la ecuación 7.40., esta variable dependiente se ajusta al modelo de predicción aplicado. De ahí que, se haya decidido eliminarla de la tabla VI.2.34., considerando la desviación respecto al óptimo como mínima.

Tratando de mejorar la economía del proceso y alcanzar el consumo mínimo de reactivos por un gramo de pasta seca, hay que emplear los valores bajos (-1) de concentración de perborato y peracético en el pH medio (0,16), con la mínima temperatura (-1) y elevado tiempo de operación (1). En la gráfica VI.2.79., se puede comprobar que se produce una subida del consumo de reactivos con el aumento de la temperatura y aumento o reducción del pH de la operación.

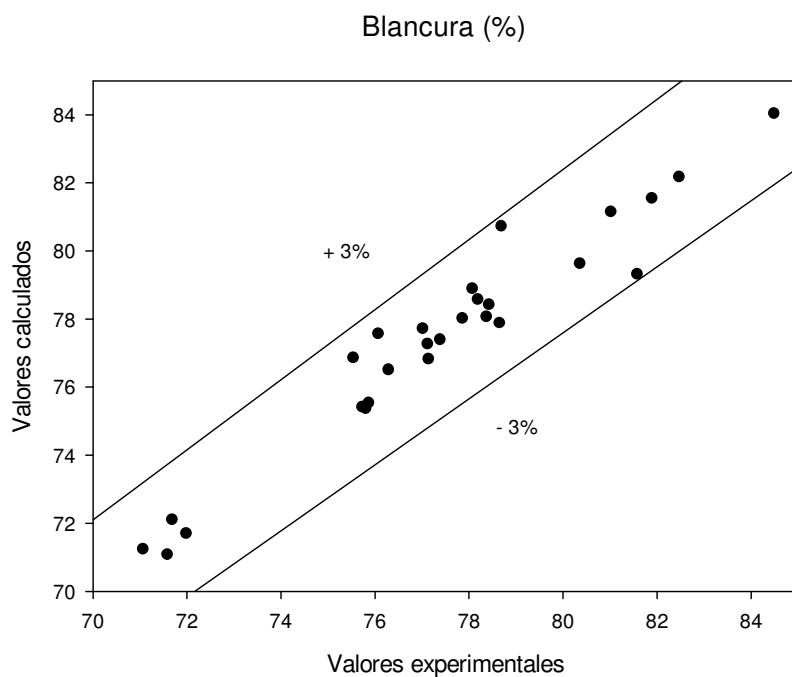


Figura VI.2.74. Blancura de las pastas de abacá blanqueadas con la mezcla de ácido peracético y perborato sódico en una sola etapa calculados mediante la ecuación 6.39., frente a los valores experimentales

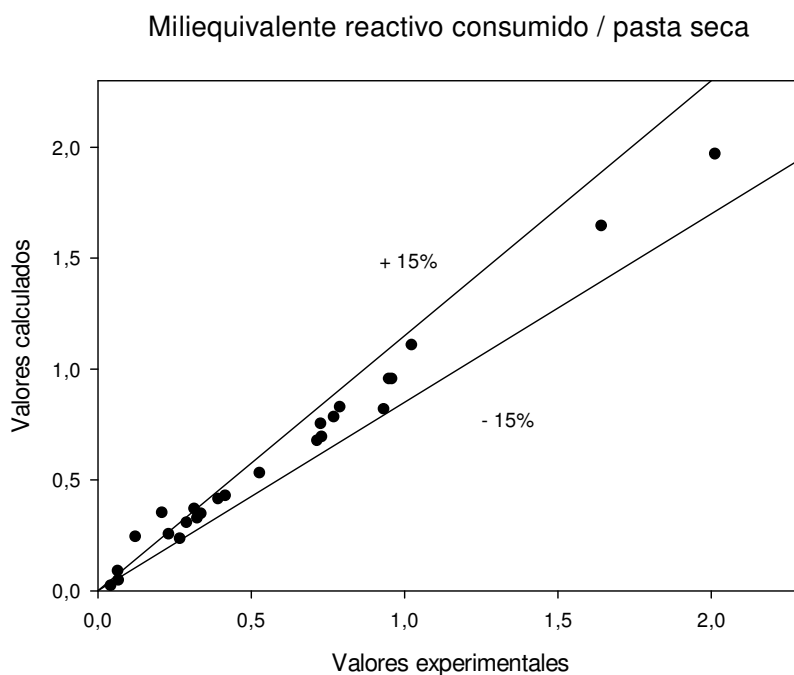


Figura VI.2.75. Miliequivalente de reactivo consumido por 1 g de pasta seca en el blanqueo de las pastas de abacá con la mezcla de ácido peracético y perborato sódico en una sola etapa calculados mediante la ecuación 6.40., frente a los valores experimentales

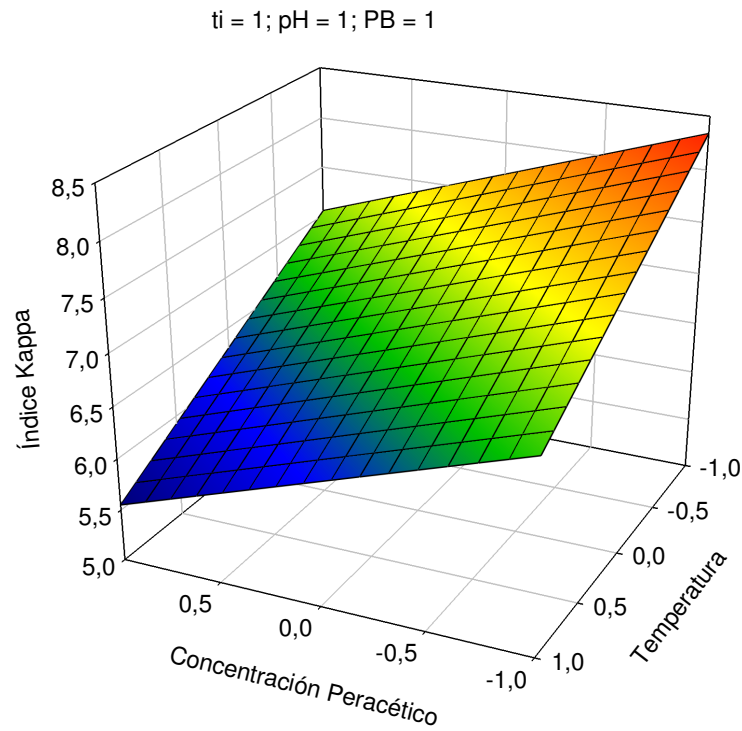


Figura VI.2.76. Variación de índice kappa de las pastas de abacá blanqueadas con la mezcla de ácido peracético y perborato sódico en una sola etapa, con la temperatura de operación y la concentración de ácido peracético, manteniendo otras variables independientes en sus valores óptimos

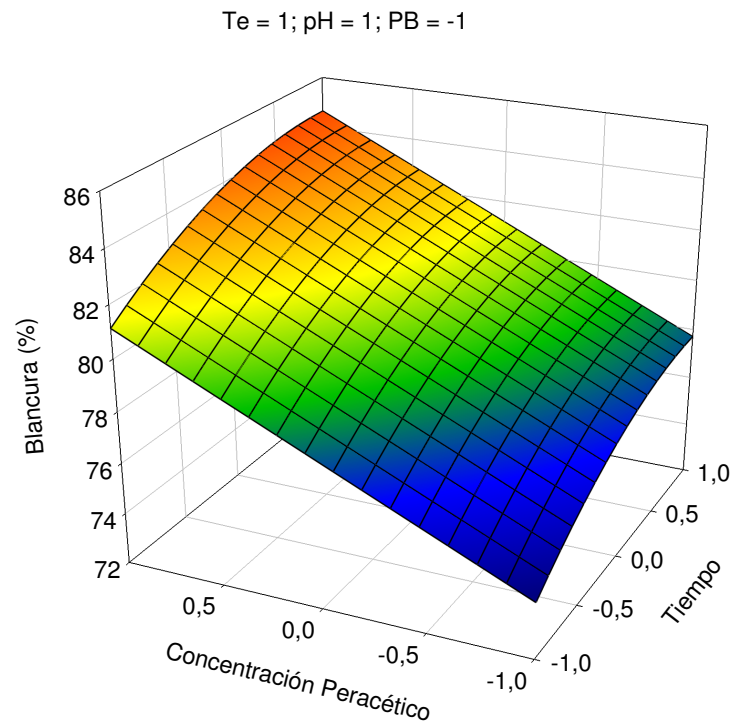


Figura VI.2.77. Variación de blancura de las pastas de abacá blanqueadas con la mezcla de ácido peracético y perborato sódico en una sola etapa, con el tiempo de operación y la concentración de ácido peracético, manteniendo otras variables independientes en sus valores óptimos

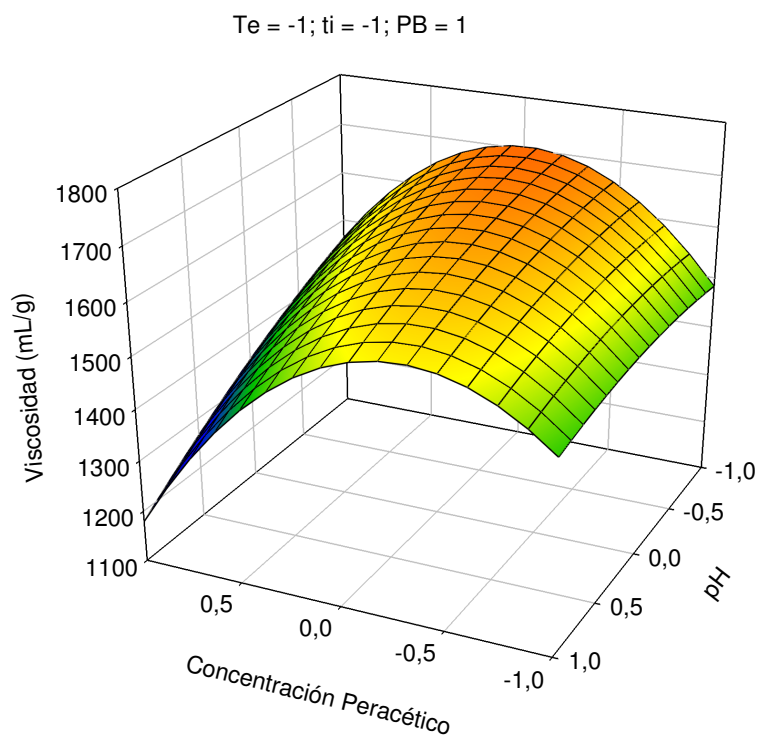


Figura VI.2.78. Variación de viscosidad de las pastas de abacá blanqueadas con la mezcla de ácido peracético y peróxido de hidrógeno en una sola etapa, con el pH y la concentración de ácido peracético, manteniendo otras variables independientes en sus valores óptimos

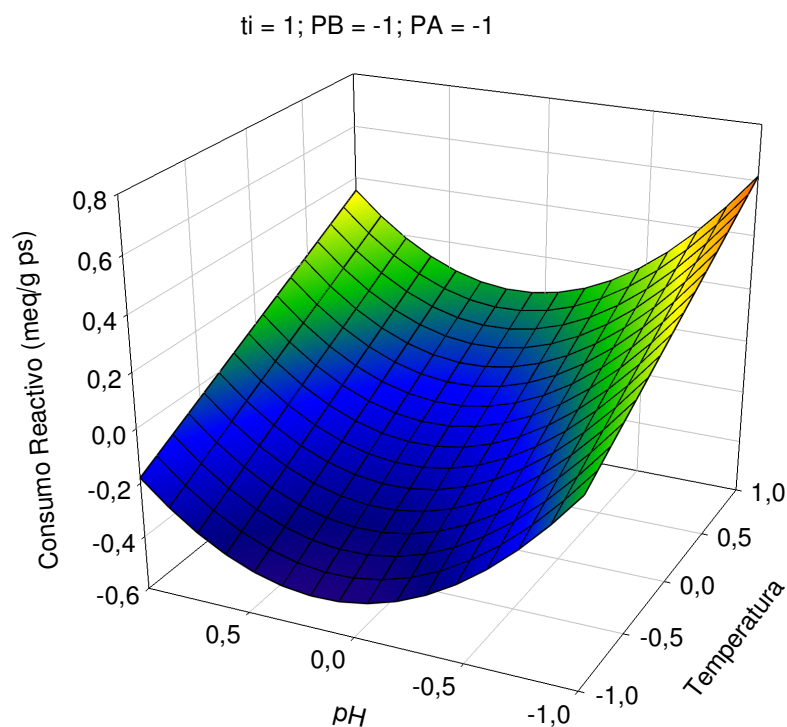


Figura VI.2.79. Variación de consumo de reactivos en el blanqueo de las pastas de abacá con la mezcla de ácido peracético y peróxido de hidrógeno en una sola etapa, con el pH y la temperatura del proceso, manteniendo otras variables independientes en sus valores óptimos

VI.2.3.3. Características de las hojas de papel

Al ajustar los datos experimentales de la tabla VI.2.28., a un modelo polinómico de segundo grado mediante un programa de regresión múltiple, para las distintas variables dependientes, las ecuaciones relacionadas con las propiedades de las pastas son las siguientes:

$$\begin{aligned} \text{ID} = & 18.2506 - 0.1857X_{Te} - 0.2241X_{ti} - 0.4946X_{pH} - 0.2737X_{PB} - 0.3104X_{PA} - 0.7119X_{Te}^2 - 1.1588X_{pH}^2 \\ & + 1.0724X_{PA}^2 - 0.4051X_{Te}X_{ti} - 0.4022X_{Te}X_{pH} - 0.2005X_{Te}X_{PB} - 0.1196X_{Te}X_{PA} - 0.7708X_{ti}X_{pH} - \\ & 0.2398X_{ti}X_{PA} - 0.5174X_{pH}X_{PB} + 0.3443X_{PB}X_{PA} \end{aligned} \quad 6.41.$$

$$\begin{aligned} \text{AL} = & 4.9234 - 0.1748X_{ti} + 0.1941X_{pH} - 0.1736X_{PB} - 0.3113X_{PA} - 0.4674X_{Te}^2 - 0.2048X_{ti}^2 - 0.1103X_{pH}^2 - \\ & 0.2145X_{PB}^2 + 0.3232X_{Te}X_{ti} + 0.1648X_{Te}X_{pH} + 0.2886X_{Te}X_{PB} + 0.1258X_{Te}X_{PA} + 0.5363X_{ti}X_{pH} - \\ & 0.0491X_{ti}X_{PB} - 0.2872X_{pH}X_{PB} - 0.4209X_{pH}X_{PA} + 0.1202X_{PB}X_{PA} \end{aligned} \quad 6.42.$$

$$\begin{aligned} \text{LR} = & 4.142.6070 + 109.9689X_{Te} + 249.1633X_{pH} - 286.6937X_{PA} - 184.7630X_{Te}^2 - 97.3030X_{ti}^2 - \\ & 377.7612X_{pH}^2 - 69.2950X_{PB}^2 - 215.4988X_{PA}^2 + 261.9062X_{Te}X_{ti} + 144.0952X_{Te}X_{pH} \\ & + 203.2002X_{Te}X_{PB} + 37.0958X_{Te}X_{PA} + 334.5710X_{ti}X_{pH} + 74.0487X_{ti}X_{PA} - 180.5624X_{pH}X_{PB} - \\ & 167.4102X_{pH}X_{PA} + 59.1594X_{PB}X_{PA} \end{aligned} \quad 6.43.$$

$$\begin{aligned} \text{IE} = & 3.4573 - 0.0798X_{ti} - 0.1187X_{pH} + 0.1790X_{Te}^2 - 0.0935X_{Te}X_{pH} - 0.0585X_{Te}X_{PB} - 0.0694X_{Te}X_{PA} - \\ & 0.1435X_{ti}X_{pH} + 0.0783X_{pH}X_{PA} \end{aligned} \quad 6.44.$$

Donde: ID representa el índice de desgarrar (mNm^2/g), AL el alargamiento (%), LR la longitud de ruptura (m), IE el índice de estallido (kN/g), X_{Te} la temperatura normalizada, X_{ti} el tiempo de proceso normalizado, X_{pH} el pH normalizado, X_{PB} la concentración de perborato sódico normalizada y X_{PA} la concentración de ácido peracético normalizada.

En la tabla VI.2.35., se presentan los valores de F de Snedecor, los mayores de p, los menores de t de Student, r múltiple y r cuadrado para las ecuaciones anteriores.

Al representar los valores de las variables dependientes calculados mediante las ecuaciones 6.41 a 6.44., frente a los experimentales, de la tabla VII.2.28., se observa que se reproducen los errores menores del 2% para el alargamiento, longitud de ruptura, del 3% para el índice de desgarrar, y del 5% para el índice de estallido. Algunos de esos resultados se puede observar en las gráficas de las figuras VI.2.80-.VI.2.82.

En la tabla VI.2.35., se presentan los valores óptimos de las variables dependientes consideradas y los correspondientes valores normalizados de las variables de operación requeridos, encontrados mediante la programación no lineal múltiple [290] siguiendo el método de More y Toraldo [291], señalado en los apartados precedentes.

En la tabla VI.2.37., se muestran los valores de los porcentajes de desviaciones máximas respecto a sus valores óptimos calculados para las variables dependientes consideradas. De este modo se puede determinar qué variables independientes influyen en mayor o menor medida sobre las variables dependientes consideradas.

Tabla VI.2.35. Valores de parámetros estadísticos para las ecuaciones que relacionan las variables dependientes de las pastas blanqueadas con las variables de operación

| Variable dependiente | Parámetros estadísticos | | | | |
|----------------------|-------------------------|--------|----------------|---------|----------------|
| | F de Snedecor | P < | T de Student > | R mult. | R ² |
| ID | 48,06 | 0,0630 | 2,0900 | 0,9936 | 0,9872 |
| AI | 226,17 | 0,0398 | 2,4000 | 0,9988 | 0,9977 |
| LR | 475,13 | 0,0199 | 2,8300 | 0,9994 | 0,9989 |
| IE | 15,29 | 0,0333 | 2,3100 | 0,9336 | 0,8717 |

Tabla VI.2.36. Valores de las variables de operación en el blanqueo, para obtener valores óptimos para las variables dependientes relacionadas con las pastas blanqueadas

| Variable dependiente | Valor óptimo de la variable dependiente (máximo) | Valores normalizados de las variables independientes para obtener valores óptimos de las variables dependientes | | | | |
|----------------------|--|---|----|------|-------|-------|
| | | Te | ti | pH | PB | PA |
| ID | 20,43 | 0,30 | -1 | 0,29 | -1 | -1 |
| AL | 6,31 | 0,08 | 1 | 1 | -1 | -1 |
| LR | 4721 | 1 | 1 | 1 | -0,19 | -0,82 |
| IE | 4,12 | 1 | 1 | -1 | -1 | -1 |

Tabla VI.2.37. Valores de las variaciones máximas de las variables dependientes al cambiar una variable de operación manteniendo los restantes en sus valores óptimos, expresados como porcentaje de desviación respecto al óptimo

| Variable dependiente | Valores normalizados de las variables independientes para obtener las desviaciones máxima de las variables dependientes respecto al óptimo, al variar una variable de operación manteniendo las restantes en sus valores óptimos | | | | |
|----------------------|--|--------|--------|--------|--------|
| | Te | ti | pH | PB | PA |
| ID | 5,86% | 3,22% | 5,53% | 8,11% | 9,17% |
| AL | 8,61% | 13,81% | 28,99% | 17,68% | 26,68% |
| LR | 18,95% | 22,69% | 23,92% | 2,07% | 18,00% |
| IE | 11,38% | 3,09% | 14,11% | 2,84% | 7,17% |

Actuando de manera similar que en los apartados anteriores (VI.2.1 y VI.2.2.), de la observación de esa tabla, de las ecuaciones anteriores y de las graficas VI.2.83-VI.2.85., junto con otras tantas, que representan el cambio de las variables dependientes en función de distintos valores normalizados de las independientes, se deduce que para cada variable dependiente que caracteriza las pastas y las hojas de papel he de realizar el blanqueo bajo unas condiciones de operación particulares.

De ahí que, de forma general podamos concluir que la concentración del perborato sódico es la variable que repercute en menor medida sobre los valores de las variables dependientes consideradas. El efecto similar de superioridad del ácido peracético como el agente de blanqueo, se ha observado con anterioridad en el apartado VI.2.1.

La concentración de ácido peracético es la variable de operación que más repercute sobre los valores de índice de desgarro y del alargamiento, y el pH sobre el valor de la longitud de ruptura y del índice de desgarro.

Siguiendo el modelo de análisis anteriormente explicado en los apartados anteriores, en las figuras VI.2.83 a VI.2.85., se han representado algunas de las variables dependientes, relacionadas con las propiedades de las pastas y hojas de papel, en función de dos variables independientes que más influyen en el proceso, manteniendo las otras tres variables independientes en sus valores óptimos.

Si el objetivo de trabajo es conseguir las hojas de papel con buenas propiedades de resistencia, el valor más deseado de alargamiento (6,31%), se consigue operando con las concentraciones mínimas (-1) de ácido peracético y perborato sódico, la temperatura media (0,08), el pH y el tiempo de operación altos (1). De la gráfica VI.2.83., podemos estimar las variaciones del valor de alargamiento en función del aumento de pH y de la reducción de la concentración de ácido peracético, manteniendo otras variables en sus valores óptimos.

De la ecuación 6.43., y de la gráfica VI.2.84., se deduce que para el intervalo considerado de valores normalizados de las variables independientes de -1 a +1, la longitud de ruptura es máxima (4721 m), cuando las variable independientes de temperatura, tiempo, pH, concentración de peracético (0,82), son altas, y la concentración de perborato es media (0,19).

Para obtener los valores más deseados del índice de desgarro (20,43 mNm²/g), hay que trabajar con los valores medio-altos de temperatura (0,3) y del pH (0,29), y con los valores bajos de otras variables de operación (-1). El valor óptimo de estallido (4,12 kN/g), se puede alcanzar operando con los valores altos (1) de temperatura y tiempo, y los bajos (-1) para las otras variables independientes, tal y como se puede observar en la figura VI.2.85.

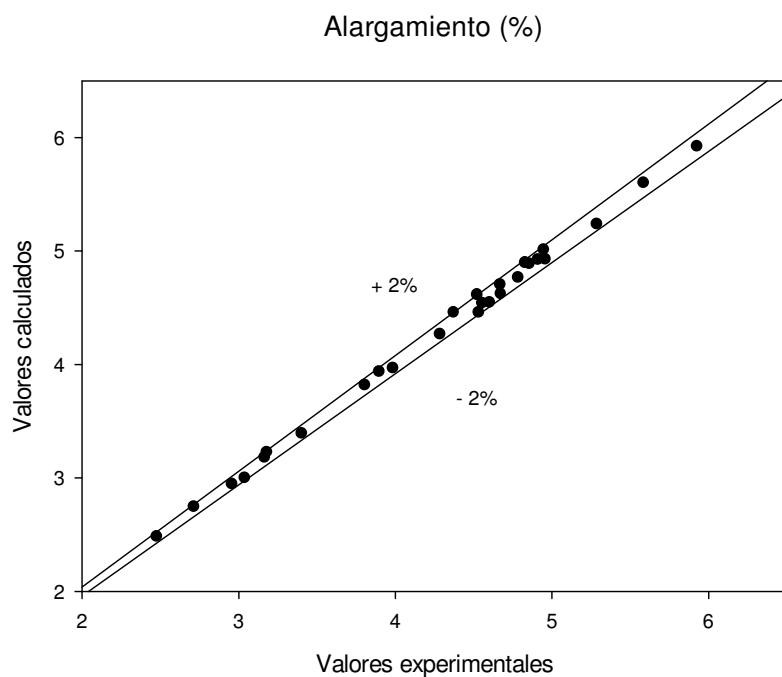


Figura VI.2.80. Alargamiento de las pastas de abacá blanqueadas con la mezcla de ácido peracético y perborato sódico en una sola etapa calculados mediante la ecuación 6.42., frente a los valores experimentales

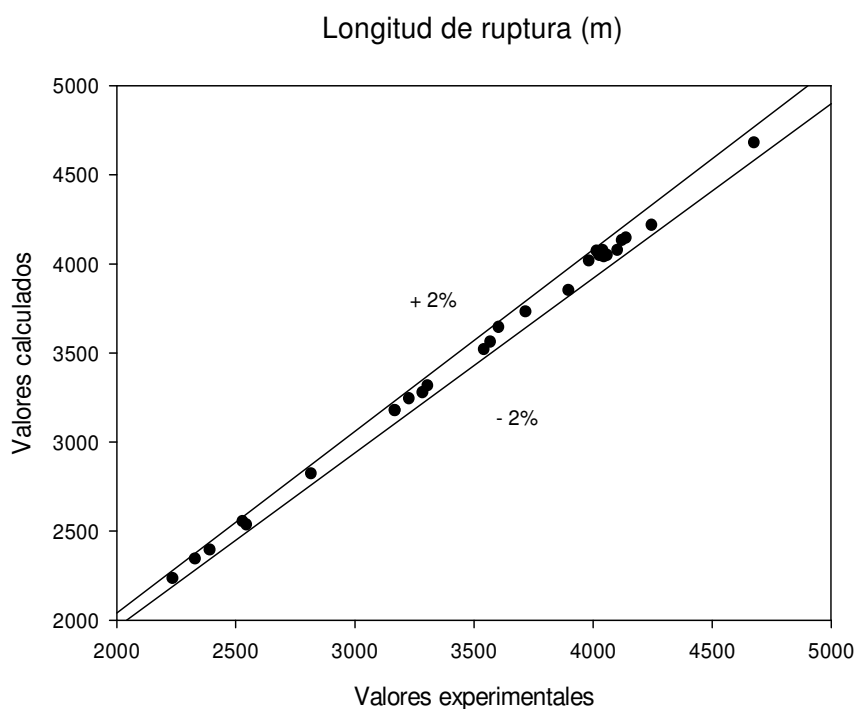


Figura VI.2.81. Longitud de ruptura de las pastas de abacá blanqueadas con la mezcla de ácido peracético y perborato sódico en una sola etapa calculados mediante la ecuación 6.43., frente a los valores experimentales

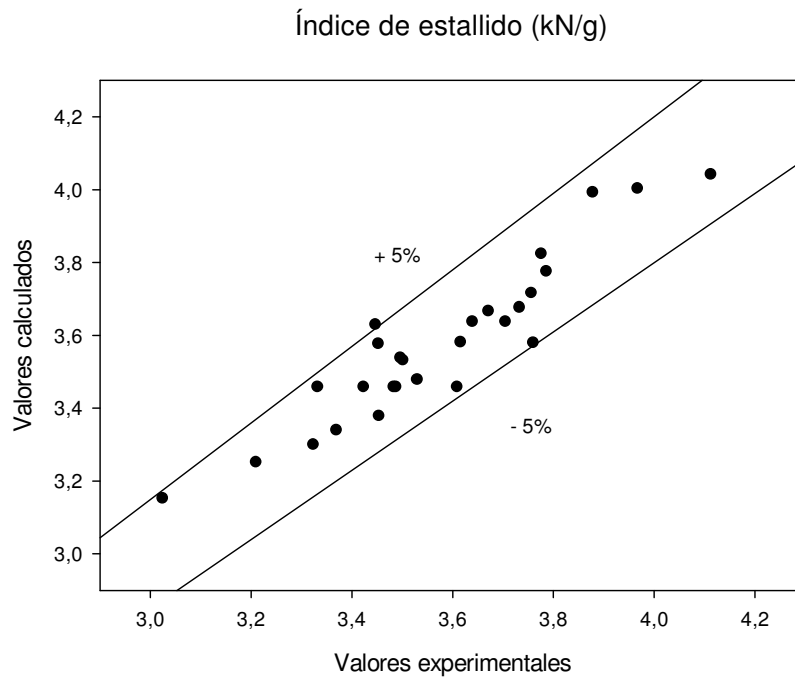


Figura VI.2.82. Índice de estallido de pastas de abacá blanqueadas con la mezcla de ácido peracético y perborato sódico en una sola etapa calculados mediante la ecuación 6.44., frente a los valores experimentales

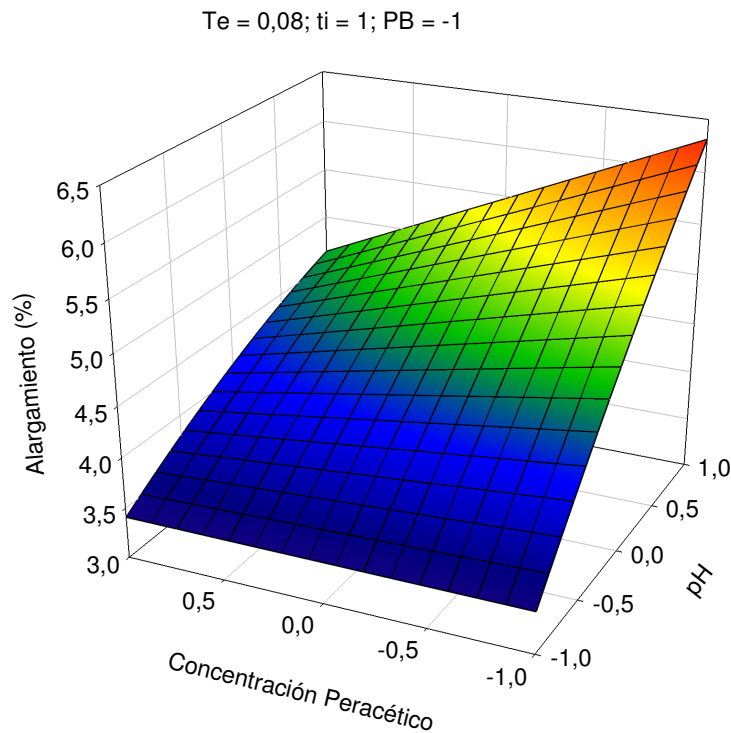


Figura VI.2.83. Variación de alargamiento de las pastas de abacá blanqueadas con la mezcla de ácido peracético y perborato sódico En una sola etapa, con la concentración de ácido peracético y el pH de operación manteniendo otras variables independientes en sus valores óptimos

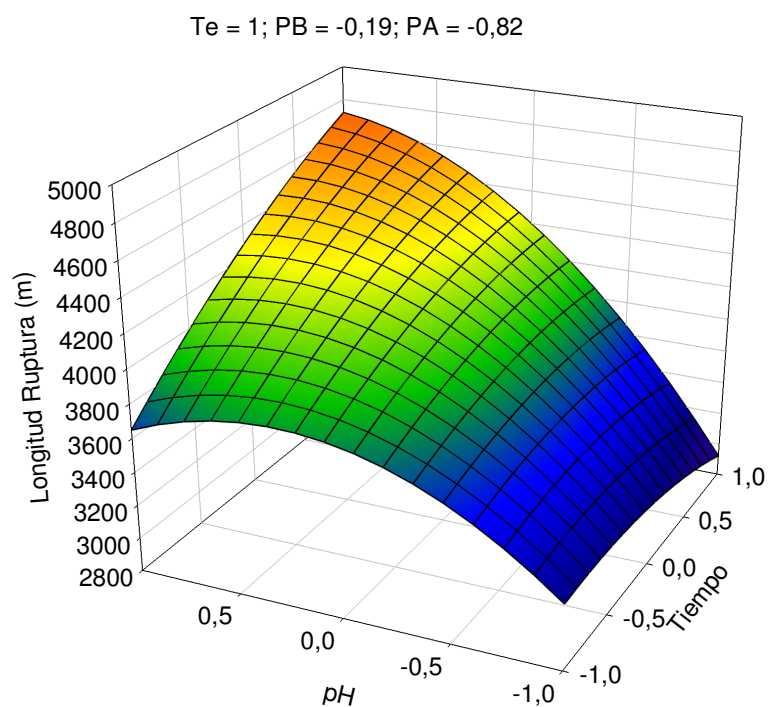


Figura VI.2.84. Variación de longitud de ruptura de las pastas de abacá blanqueadas con la mezcla de ácido peracético y perborato sódico en una sola etapa, con pH y tiempo, manteniendo otras variables independientes en sus valores óptimos

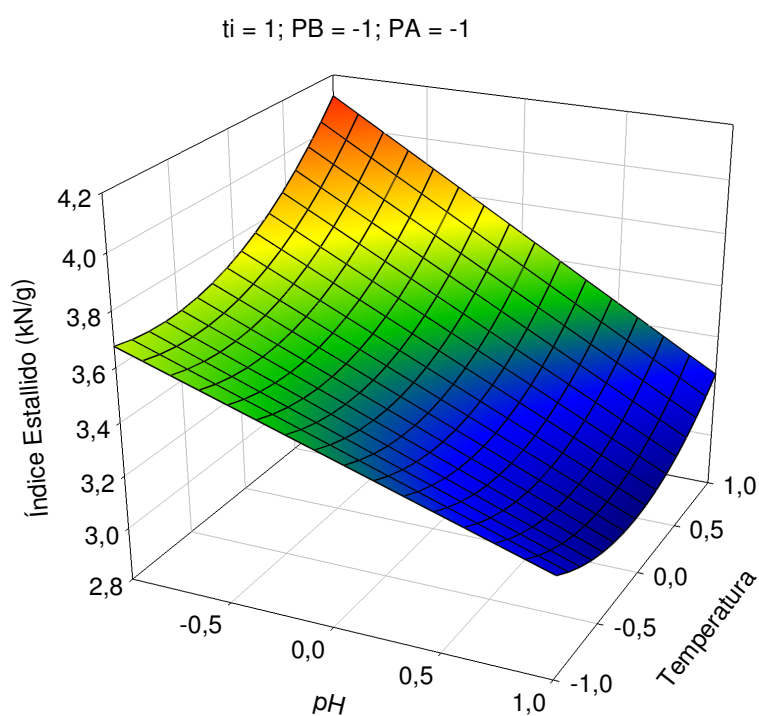


Figura VI.2.85. Variación de índice de estallido de las pastas de abacá blanqueadas con la mezcla de ácido peracético y perborato sódico en una sola etapa, con pH y tiempo, manteniendo otras variables independientes en sus valores óptimos

VI.2.3.4. Condiciones de operación más favorables

Del análisis de la tabla VI.2.35. y VI.2.36. y de las distintas figuras que representan la variación de la variable dependiente analizada, en función de las de operación, se pueden prever los cambios en las condiciones de operación que afectarán o no de manera significativa a las variables dependientes consideradas (tabla VI.2.36). De esa manera se pueden obtener las condiciones de operación más favorables para conseguir propiedades aceptables de las diferentes variables dependientes.

En la tabla VI.2.37. se encuentran los valores de las variables dependientes consideradas en este estudio y su desviación respecto al óptimo.

A continuación se describen los casos más recomendables, que se muestran en la tabla VI.2.37., para los supuestos de operar, con:

- A)** Valores de concentración de ácido peracético medio (-0,15), de concentración de perborato sódico bajo (-1), el pH medio-alto (0,71), la temperatura alta (0,83) y el tiempo alto (0,9)
- B)** Valores de concentración de ácido peracético medio (0,3), de concentración de perborato sódico bajo (-1), el pH medio (-0,2), la temperatura alta (1) y el tiempo alto (1)
- C)** Valores de concentración de ácido peracético medio (0,2), de concentración de perborato sódico bajo (-1), el pH medio-alto (0,56), la temperatura alta (1) y el tiempo alto (1)
- D)** Valores de concentración de ácido peracético alto (1), de concentración de perborato sódico bajo (-1), el pH alto (1), la temperatura alta (1) y el tiempo medio-alto (0,55)
- E)** Valores de concentración de ácido peracético alto (1), de concentración de perborato sódico bajo (-1), el pH alto (0,79), la temperatura medio-alta (0,45) y el tiempo alto (1)
- F)** Valores de concentración de ácido peracético alto (0,8), de concentración de perborato sódico bajo (-1), el pH medio-alto (0,58), la temperatura medio-bajas (-0,25) y el tiempo alto (1)
- G)** Valores de concentración de ácido peracético medio-alto (0,33), de concentración de perborato sódico bajo (-1), el pH medio-alto (0,39), la temperatura media (0,06) y el tiempo alto (1)
- H)** Valores de concentración de ácido peracético medio (0,12), de concentración de perborato sódico bajos (-1), el pH medio (0,26), la temperatura media (0,22) y el tiempo alto (1)

De acuerdo con la tabla VI.2.37., se puede observar que trabajar bajo las condiciones anteriores supone:

CASO A: Buenos resultados de las pruebas físicas de las hojas de papel obtenidas, que en ningún caso difieren más de un 20% de sus valores óptimos. La blancura (80,14%), el grado de refino (26,55°SR), y la viscosidad (1364,01 mL/g), se desvían en un 5, 15 y 20% de sus valores óptimos y a la vez, se obtiene las pastas con buenas características químicas.

CASO B: Se obtienen buenos resultados para la viscosidad (1449,13 mL/g), el índice de desgarró (17,18 mNm²/g), índice de estallido ((3,66 kN/g), la blancura (80,72%), contenido en los extraíbles en agua caliente (0,82%) y en lignina (5,14%) que se desvían en menos de un 15% de sus valores óptimos.

CASO C: Se consiguen buenos resultados para la viscosidad, y el índice kappa que difieren en menos del un 20% de sus valores óptimos. Además los valores de blancura y contenido en holocelulosa difieren en menos de un 4% de sus valores óptimos. Los valores de la longitud de ruptura (4276,25 m) e índice de estallido(3,41 kN/g), difieren en menos de un 10 y 17% de sus valores más deseados, respectivamente.

CASO D: En este caso se obtienen el valor óptimo de la blancura y un bajo contenido en lignina, además los valores de contenidos en holo- y α - celulosa y el índice kappa difieren en menos de un 4, 10, 11 % de sus valores óptimos. Además se consiguen hojas de papel con aceptables características físicas.

CASO E: Se aumenta la economía del proceso alcanzando bajo consumo de los reactivos de blanqueo empleados.

CASO F: Se alcanza bajo consumo de los reactivos de blanqueo empleados y buenos resultados de propiedades físicas de las hojas. La blancura difiere en menos de un 4% de sus valores óptimos.

CASO G: Se consiguen buenos resultados de las pruebas físicas de las hojas de papel obtenidas, que en ningún caso difieren más de un 25% de sus valores óptimos.

CASO:H: En este caso se obtienen las pastas con un elevado valor de viscosidad (1363,88 mL/g), que difiere en menos de un 20% de su óptimo, Además se consiguen hojas de papel con aceptables valores de alargamiento, índice de desgarró, longitud de ruptura, índice de estallido con desviaciones menores del 25 % de sus valores óptimos. Asimismo las pastas presentan buenas características químicas, y un bajo consumo de los agentes de blanqueo empleados. El valor de blancura difiere en menos de un 6% de su óptimo.

Las alternativas propuestas para los valores de las variables de operación, de manera que se obtengan pastas con características no muy alejadas de sus valores óptimos, permiten un ahorro de energía y consumo de reactivo así como un ahorro del capital inmovilizado para las instalaciones industriales.

Tabla VI.2.37. Valores de las variables dependientes consideradas en el blanqueo de las pastas y sus desviaciones respecto a los valores óptimos, al operar bajo las condiciones de operación que se especifican

| Variable dependiente | | Valor de la variable dependiente y desviación respecto a su valor óptimo | | | | | | | |
|----------------------|------------|--|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|
| | | Caso a | Caso b | Caso c | Caso d | Caso e | Caso f | Caso g | Caso h |
| VIS | Valor | 1364,01 | 1449,13 | 1363,90 | 767,72 | 901,07 | 1046,72 | 1278,72 | 1363,88 |
| | Desviación | 19,99 | 15,00 | 20,00 | 54,97 | 47,15 | 38,60 | 24,99 | 20,00 |
| IK | Valor | 6,88 | 6,89 | 6,63 | 6,16 | 6,58 | 6,75 | 6,97 | 7,05 |
| | Desviación | 24,00 | 24,15 | 19,51 | 11,03 | 18,61 | 21,58 | 25,51 | 27,07 |
| SR | Valor | 26,55 | 27,60 | 27,60 | 25,30 | 26,15 | 26,36 | 26,66 | 26,82 |
| | Desviación | 14,93 | 19,47 | 19,47 | 9,54 | 13,18 | 14,08 | 7,93 | 7,35 |
| IB | Valor | 80,14 | 80,72 | 81,32 | 84,52 | 82,13 | 81,49 | 80,10 | 79,45 |
| | Desviación | 5,34 | 4,65 | 3,94 | 0,17 | 2,99 | 3,74 | 5,39 | 6,15 |
| mRcPs | Valor | 0,64 | 0,77 | 0,73 | 1,51 | 0,23 | 0,23 | 0,23 | 0,23 |
| | Desviación | -233,55 | -260,08 | -252,34 | -413,33 | -148,20 | -148,19 | -148,19 | -148,19 |
| CZ | Valor | 1,07 | 1,00 | 1,03 | 1,29 | 1,13 | 1,10 | 1,04 | 1,01 |
| | Desviación | 31,32 | 22,27 | 26,39 | 58,27 | 38,27 | 34,19 | 26,86 | 23,21 |
| EAB | Valor | 0,19 | 0,20 | 0,18 | 0,15 | 0,15 | 0,17 | 0,19 | 0,19 |
| | Desviación | 753,50 | 774,97 | 714,80 | 540,44 | 577,78 | 642,65 | 735,76 | 756,73 |
| EAC | Valor | 1,74 | 0,82 | 1,68 | 4,16 | 1,59 | 1,55 | 1,40 | 1,22 |
| | Desviación | -440,78 | -260,58 | -429,65 | -916,62 | -412,20 | -404,18 | -375,35 | -339,92 |
| Lig | Valor | 5,48 | 5,14 | 5,26 | 3,55 | 3,60 | 4,32 | 5,39 | 5,55 |
| | Desviación | 165,48 | 149,37 | 154,73 | 71,84 | 74,34 | 109,28 | 161,38 | 169,20 |
| Holo | Valor | 96,34 | 97,58 | 96,73 | 93,47 | 95,61 | 95,84 | 96,15 | 96,47 |
| | Desviación | 4,31 | 3,08 | 3,92 | 7,16 | 5,03 | 4,81 | 4,50 | 4,18 |
| α -cel | Valor | 84,91 | 77,83 | 79,17 | 94,02 | 86,35 | 83,87 | 81,70 | 80,55 |
| | Desviación | 18,72 | 25,50 | 24,22 | 10,00 | 17,34 | 19,71 | 21,79 | 22,90 |
| ID | Valor | 16,35 | 17,18 | 16,03 | 15,68 | 17,39 | 17,59 | 17,63 | 17,79 |
| | Desviación | 20,00 | 15,94 | 21,54 | 23,25 | 14,91 | 13,90 | 13,73 | 12,91 |
| AL | Valor | 5,05 | 3,81 | 4,64 | 4,28 | 4,30 | 4,48 | 4,74 | 4,74 |
| | Desviación | 20,00 | 39,66 | 26,53 | 32,24 | 31,97 | 29,11 | 25,00 | 24,96 |
| LR | Valor | 4426,46 | 3681,70 | 4276,25 | 3640,55 | 3541,20 | 3777,19 | 4090,83 | 4143,53 |
| | Desviación | 6,24 | 22,02 | 9,42 | 22,89 | 24,99 | 20,00 | 13,35 | 12,24 |
| IE | Valor | 3,36 | 3,66 | 3,41 | 3,37 | 3,31 | 3,29 | 3,29 | 3,33 |
| | Desviación | 18,49 | 11,10 | 17,19 | 18,22 | 19,70 | 20,21 | 20,19 | 19,21 |

Caso a: temperatura=62°C; tiempo =112 min.; pH =11; concentración de perborato =1%; concentración de peracético=1,8%

Caso b: temperatura=63°C; tiempo=120 min.; pH =10; concentración de perborato =1%; concentración de peracético=2,5%

Caso c: temperatura=63°C; tiempo=120 min.; pH =11; concentración de perborato =1%; concentración de peracético=2,3%

Caso d: temperatura=63°C; tiempo=100 min.; pH =11;concentración de perborato =1%; concentración de peracético=3,5%

Caso e: temperatura=52°C; tiempo=120 min.; pH =11;concentración de perborato =1%; concentración de peracético=3,5%

Caso f: temperatura=53°C; tiempo=120 min.; pH =11;concentración de perborato =1%; concentración de peracético=3,2%

Caso g: temperatura=55°C; tiempo=120 min.; pH =10;concentración de perborato =1%; concentración de peracético=2,5%

Caso h: temperatura=57°C; tiempo=100 min.; pH =10;concentración de perborato =1%; concentración de peracético=2,2%

VI.2.4. Comparación de blanqueos de pasta celulósica de abacá “a la sosa”

En este apartado se comparan las características de pastas de abacá “a la sosa” blanqueadas con la mezcla de peróxido de hidrógeno y perborato sódico, de peróxido de hidrógeno y ácido peracético, y de ácido peracético y perborato sódico en una sola etapa.

Asimismo, se realiza estudios comparativos de algunas de las propiedades de pastas de abacá blanqueadas y analizadas en los apartados anteriores, con los estudios anteriores realizados sobre los blanqueos TCF de las pastas de abacá “a la sosa” con ácido peracético, peróxido de hidrógeno o perborato sódico [17, 52-54].

Las condiciones de operación en el blanqueo con perborato sódico y peróxido de hidrógeno, con ácido peracético y peróxido de hidrógeno, y con ácido peracético y perborato sódico y la discusión de los resultados obtenidos, son las referenciadas en los apartados VI.2.1., VI.2.2., VI.2.3., respetivamente.

Con el fin de contrastar los resultados obtenidos, las condiciones de operación fijadas en los blanqueos realizados comparten un diseño común de las variaciones de temperatura (55-85°C), tiempo (30-120 min.) y pH (9-11), mientras que los rangos de concentraciones de los reactivos de blanqueo se mantenían entre 0,5 y 1,5% s.p.s para el peróxido de hidrógeno, entre 1 y 5% s.p.s. para el perborato sódico, y entre 0,5 y 3,5% s.p.s. para el ácido peracético.

Al comparar las distintas mezclas de agentes de blanqueo en sus condiciones óptimas, podemos llegar a la conclusión que las pastas blanqueadas con la mezcla de ácido peracético y perborato sódico, así como, con la mezcla de peróxido de hidrógeno y perborato sódico consiguen unos valores similares en cuanto a contenidos en cenizas y en extraíbles etanol-benceno. Los contenidos en holo y α - celulosa son mayores para el caso del blanqueo con la mezcla de ácido peracético y perborato sódico, El menor contenido en extraíbles en agua caliente y lignina corresponde a las pastas blanqueadas con la mezcla de perborato sódico y peróxido de hidrógeno. Estos resultados se puede observar en la tabla VI.2.38.

En la tabla VI.2.39., se compara los valores óptimos de distintas propiedades de las pastas blanqueadas y de las hojas de papel obtenidas a partir de ellas. Entre los paréntesis se indica la diferencia entre el valor óptimo más favorable y el del resultado considerado.

El menor grado de refino se obtiene para las pastas obtenidas a partir del proceso de blanqueo con la mezcla de peróxido y perborato.

Tabla VI.2.38. Comparación de las propiedades químicas de las pastas de abacá blanqueadas

| Variable dependiente | Valor óptimo de la variable dependiente | |
|----------------------|---|--------------|
| | PA/PB | P/PB |
| CZ | 0,82 | 0,81 |
| EAB | 0,02 | 0,02 |
| EAC | -0,51 | -0,32 |
| Lig | 2,06 | -0,01 |
| Holo | 100,68 | 99,82 |
| alfa | 104,47 | 93,02 |

*Se ha marcado en negrita los valores óptimos más favorables

PA/PB blanqueo de las pastas de abacá "a la sosa" con la mezcla de ácido peracético y perborato sódico en una sola etapa,

P/PB blanqueo de las pastas de abacá "a la sosa" con la mezcla de ácido peracético y perborato sódico en una sola etapa

Tabla VI.2.39. Comparación de los valores óptimos de variables dependientes de las pastas blanqueadas de abacá "a la sosa"

| Variable dependiente | Valor óptimo de la variable dependiente | | |
|----------------------|---|---------------|------------------|
| | PA/PB | P/PA | P/PB |
| VIS | 1705 (-10%) | 1903 | 1672 (-12%) |
| IK | 5,55 | 6,33 (14%) | 7,15 (29%) |
| VK | 307 | 301 (-2%) | 234 (-24%) |
| IB | 84,66 (-1%) | 85,86 | 78,86 (-8%) |
| SR | 23,1 (6%) | 22,81 (5%) | 21,79 |
| ERcRi | | 89,94 | 64,69 (-28%) |
| ID | 20,43 (2%) | 19,94 (4%) | 20,66% |
| AL | 6,31 | 6,32 | 4,58 (-28%) |
| LR | 4721 (-1%) | 4781 | 4703,74 (-2%) |
| IE | 4,12 | 3,83 (-7%) | 3,85 (-7%) |

*En los paréntesis se indica el porcentaje de la diferencia entre el valor óptimo más deseado (marcado en negrita) y variable dependiente de los blanqueos restantes

PA/PB blanqueo de las pastas de abacá "a la sosa" con la mezcla de ácido peracético y perborato sódico en una sola etapa,

P/PA blanqueo de las pastas de abacá "a la sosa" con la mezcla de peróxido de hidrógeno y ácido peracético en una sola etapa,

P/PB blanqueo de las pastas de abacá "a la sosa" con la mezcla de ácido peracético y perborato sódico en una sola etapa

De igual manera, dentro de los límites de los intervalos de variación de las variables independientes estudiados, el blanqueo de las pastas con la mezcla de perborato sódico y ácido peracético, así como con la mezcla de peróxido de hidrógeno y perborato sódico, produce respecto a la pasta blanqueada con peróxido de hidrógeno y ácido peracético, un descenso de la viscosidad del 10 y 12%, y de la blancura de hojas del 1 y 8%, respectivamente.

Es importante remarcar que las hojas de papel más blancas y con el mínimo consumo de reactivos de blanqueo, se obtienen a partir de las pastas obtenidas en el proceso con la mezcla de ácido peracético y peróxido de hidrógeno, que a la vez alcanzan el mayor grado de polimerización de la celulosa (1903 mL/g). Igualmente, en las condiciones óptimas de blanqueos, a las pastas tratadas con la mezcla de ácido peracético y perborato sódico, corresponde el valor mínimo del índice kappa (5,55), y el máximo del índice de blancura de formetas (82,98%), y de relación viscosidad/kappa (307). Estos resultados nos hacen pensar que el ácido peracético está desempeñando un papel en la protección de las fibras celulósicas, lo que concuerda con los estudios anteriores de Jablonsky et al. [235]. De ahí que, Ramos E. [17] para obtener pastas de abacá "a la sosa" blanqueadas con ácido peracético de buenas propiedades de resistencia y elevada blancura proponga trabajar en altos valores de concentración de ácido peracético (4,5%), en un tiempo corto de operación (30 min.) en la temperatura 55°C.

En la figura VI.2.86., se puede analizar la relación entre el aumento de la viscosidad y la disminución del índice kappa (VK) y ganancia de la blancura, para los resultados de los valores óptimos de las variables dependientes consideradas. Asimismo, los resultados obtenidos se compara con las características de las propiedades de pasta de abacá "a la sosa" sin blanquear (PC) [44,53].

De la misma forma, se puede percibir, que el blanqueo con la mezcla de peróxido de hidrógeno y perborato sódico proporciona peores resultados óptimos del alargamiento (un 28% inferior que el valor óptimo más favorable). Los valores de la longitud de ruptura son similares en todos los casos, siendo ligeramente superiores para la pasta blanqueada con la mezcla de ácido peracético y peróxido de hidrógeno. El valor óptimo del índice de estallido de la pasta blanqueada con la mezcla de ácido peracético y perborato sódico es un 7% superior respecto a los blanqueos realizados con la mezcla de peróxido de hidrógeno y perborato sódico, y los con ácido peracético y peróxido de hidrógeno, que producen resultados similares.

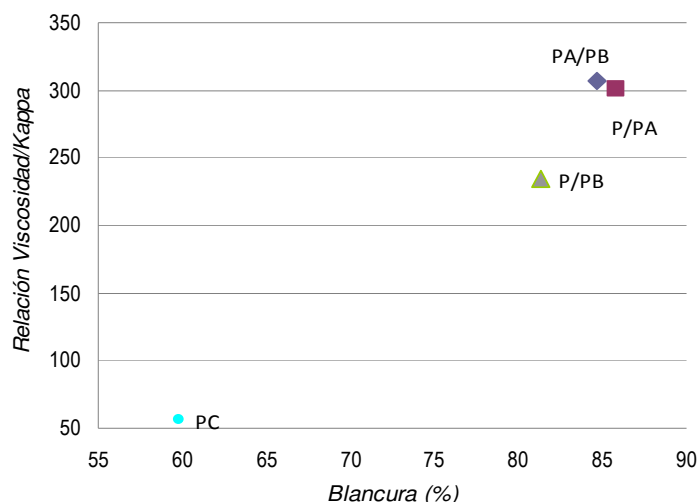


Figura VI.2.86. Correlación entre la relación viscosidad/kappa y ganancia de blancura para los valores óptimos de las variables dependientes consideradas

Por ello, de forma general se puede deducir que si se trabaja en las condiciones de operación óptimas (para cada agente de blanqueo), el blanqueo con la mezcla de perborato sódico y peróxido de hidrógeno proporciona los peores resultados de propiedades de la pasta (viscosidad, índice kappa, blancura), de la resistencia de hojas de papel obtenidas, y del consumo de reactivos.

Aún así, el valor óptimo del grado de blancura obtenido en el blanqueo con la mezcla de peróxido de hidrógeno y perborato sódico, supera en un 6%, el alcanzado en los estudios del diseño factorial de experimentos en el blanqueo de pasta de abacá “a la sosa” con el peróxido de hidrógeno [17], que emplea las mismas concentraciones de peróxido (0,5%, 1%, 1,5%) De ahí, que se pueda derivar, que la presencia de perborato sódico en la lejía blanca aumenta la capacidad de blanqueo de peróxido de hidrógeno.

Asimismo, con el objetivo de ampliar los estudios del blanqueo con las mezclas de distintos agentes oxidantes, en la tabla VI.2.40., se comparan los valores óptimos de los blanqueos realizados dentro del ámbito del presente trabajo, con algunas propiedades de pasta cruda de abacá “a la sosa”.

La pasta de abacá de referencia, ha sido obtenida bajo las condiciones analógicas a las empleadas en la producción de pasta para los estudios de blanqueo realizados dentro del ámbito de la presente Memoria [17,44, 53].

De acuerdo con la tabla anterior de forma general se puede constatar que existe una significativa mejora de las calidades de las pastas y de las hojas de papel obtenidas. Destaca el aumento del índice de blancura, alargamiento, viscosidad e índice de desgarro a la razón de un

74, 47, 39, y 29%, respectivamente, y un descenso del índice kappa de un 76%. Sin embargo, he de remarcar un considerable disminución de un 24% del valor óptimo del índice de estallido.

Tabla VI.2.40. Comparación de los valores óptimos de algunas de las variables dependientes de las pastas de abacá “a la sosa” y hojas de papel blanqueadas las propiedades de la pasta de abacá sin blanquear

| Variable dependiente | Pasta cruda de abacá “a la sosa” [*] [17, 44, 53] | Cambio máximo ^{**} (%) | Valor óptimo de la variable dependiente (máximo o mínimo) | | |
|--------------------------|---|------------------------------------|--|---------------|--------------|
| | | | PA/PB | P/PA | P/PB |
| VIS (ml/g) | 1369 | 39% | 1705 | 1903* | 1672 |
| IK | 22,9 | -76% | 5,55* | 6,33 | 7,1 |
| SR (°SR) | 24 | 23% | 28,95 | 30,02* | 28,98 |
| ID (mNm ² /g) | 15,98 | 29% | 20,43 | 19,94 | 20,66 |
| AL(%) | 4,3 | 47% | 6,31 | 6,32* | 4,58 |
| LR(m) | 4216 | 6% | 4721 | 4781* | 4703,74 |
| IE(kN/g) | 5,45 | -24% | 4,12* | 3,83 | 3,85 |
| IBH | 49,42 | 74% | 84,66 | 85,86* | 78,86 |

^{*}Valor óptimo de la variable dependiente

^{**}Cambio frente al valor óptimo más deseado

VI.3. BLANQUEO TCF DE PASTA DE OLIVO A LA ETANOLAMINA CON DISTINTAS MEZCLAS DE AGENTES DE BLANQUEO EN UNA SOLA ETAPA. ESTUDIOS DE REFINADO DE LAS PASTAS BLANQUEADAS.

En este apartado se procede al estudio de los procesos de blanqueo TCF de pasta química de podas de olivo a la etanolamina, utilizando como agentes de blanqueo una mezcla de peróxido de hidrógeno y perborato sódico, una mezcla de peróxido de hidrógeno y ácido peracético, y una mezcla de perborato sódico y ácido peracético, en una sola etapa.

La extensa diversidad del empleo del peróxido de hidrógeno en la industria papelera sostenible, especialmente en los blanqueos de pasta totalmente libres del cloro, nos ha proporcionado el objetivo de encontrar las condiciones óptimas de operación en los estudios de la correlación de ese oxidante en el blanqueo con la mezcla con ácido peracético o perborato sódico en una sola etapa, comparando los resultados con las pastas blanqueadas con la mezcla de perborato sódico y peróxido de hidrógeno en una sola etapa, así como con las hojas de papel obtenidas de ellas.

Asimismo, teniendo en cuenta que el proceso de refinado de pastas es una de las operaciones fundamentales en la fabricación del papel, tal como hemos señalado de forma más extensa en el Capítulo IV, con el fin de encontrar las condiciones más favorables de operación, que proporcionen el producto final con buenas calidades físico-mecánicas, se ha evaluado la influencia del número de revoluciones PFI, como una variable adicional del proceso, sobre las características de las pastas refinadas y de hojas de papel correspondientes.

Simultáneamente, en el presente trabajo se compara las propiedades estudiadas para las pastas blanqueadas refinadas y hojas de papel obtenidas a partir de ellas, con las pastas sin tratamiento mecánico.

A pesar de que se haya investigado el blanqueo de pasta podas de olivo provenientes de papeo "kraft" con las secuencias totalmente libres de cloro (TCF) [33, 45-49], así como el blanqueo ECF [33,36,45], no se ha encontrado referencia alguna dedicada al blanqueo de pastas de podas de olivo a la etanolamina, con la mezcla de ácido peracético y perborato sódico, la mezcla de ácido peracético y peróxido de hidrógeno y la de perborato sódico y peróxido de hidrógeno en una sola etapa. De la misma manera, se ha realizado los estudios comparativos del refinado de pastas de podas de olivo a la etanolamina con pastas de eucalipto como referencia [50,51]. No obstante, no se ha encontrado referencia bibliográfica alguna, sobre la evaluación de acción de refinado, como una variable integral del proceso, sobre las propiedades de pastas blanqueadas en una sola etapa con las mezclas de agentes de blanqueo mencionados anteriormente, y de hojas de papel resultantes, por lo que radica la novedad del ámbito de la presente Memoria.

De ahí que, las condiciones de blanqueo y refinado hayan sido elegidas tras unas experiencias previas con ambos procesos y considerando las variables de operación empleadas en los trabajos previamente realizados sobre blanqueos [17,33, 45-49] y refinados [50,51,130,144,162] de materias primas alternativas a la convencional que, por otro lado, aplicaron un diseño factorial de experimentos similar al empleado en la presente Memoria.

Para los estudios realizados, en todos los casos considerados se ha utilizado la pasta química de podas de olivo a la etanolamina obtenida bajo las siguientes condiciones:

Temperatura 185°C , tiempo 30 min., 70% de etanolamina, 1% de NaOH (s.p.s.), 0,5% de antraquinona (s.p.s.) y hidromódulo 4. Las características de las pastas así obtenidas son: Índice de kappa = 26,59, Viscosidad = 855,9 mL/g, Blancura = 47,68% y Relación viscosidad/kappa = 32,19.

Con el fin de comparar los resultados obtenidos después de los estudios realizados hemos mantenido constante el intervalo de valores independientes de operaciones: temperatura (55-85°C), tiempo (30-150 min), pH (9-11), concentración de peróxido de hidrógeno (1-4% s.p.s), concentración de perborato sódico (2-8% s.p.s.); concentración de ácido peracético (2-6% s.p.s)

Asimismo, en todos los blanqueos de pasta de podas de olivo a la etanolamina realizados, la consistencia de pasta fue del 10%, el pH inicial se ajustó con el hidróxido sódico (1,8%) y se adicionó DTPA al 0,5% y MgSO₄ al 0,2%.

Para el estudio de la influencia de las variables del proceso de blanqueo sobre las características de las pastas blanqueadas y de las propiedades de las hojas de papel obtenidas se ha utilizado un diseño factorial de experimentos de composición central, previamente analizado en el apartado V.5. El total de experimentos requeridos para las cinco variables independientes consideradas (temperatura, tiempo de blanqueo, pH, concentración de agente de blanqueo 1, concentración de agente de blanqueo 2) es de veintisiete.

Para los estudios de refino a nivel de laboratorio se ha utilizado un molino PFI, variando el número de revoluciones deseado, de acuerdo con el diseño de experimentos aplicado.

Con el fin de profundizar los estudios de la influencia del refinado sobre las propiedades de las pastas blanqueadas y de hojas de papel correspondientes, se ha analizado varios modelos de la influencia de las variables del proceso, incluyendo el número de revoluciones PFI, como una variable adicional del diseño de la operación de blanqueos previamente descritos.

De ahí que, se haya realizado cinco distintos tipos de diseños factoriales de experimentos sometiendo las pastas provenientes de los 27 experimentos realizados en los estudios de blanqueo de pastas de podas de olivo a la etanolamina con distintas mezclas de agentes oxidantes:

Modelo 0: Análisis de las propiedades de las pastas blanqueadas y hojas de papel correspondientes.

Modelo I: Análisis de las propiedades de las pastas y hojas de papel correspondientes, después de someter los 27 experimentos provenientes de cada tipo de blanqueo realizado al refinado de 500 revoluciones PFI;

Modelo II: Análisis de las propiedades de las pastas y hojas de papel correspondientes, después de someter los 27 experimentos provenientes de cada tipo de blanqueo realizado, al refinado de 0, 500 y 1000 revoluciones PFI, añadiendo el número de revoluciones como una sexta variable del proceso;

Modelo III: Análisis de las propiedades de las pastas y hojas de papel correspondientes, después de someter los 27 experimentos provenientes de cada tipo de blanqueo realizado, al refinado de 500, 750, y 1000 revoluciones PFI, añadiendo el número de revoluciones como una sexta variable del proceso;

Modelo IV: Análisis de las propiedades de las pastas blanqueadas y hojas de papel correspondientes, después de realizar el refinado a 0, 500, 750, 1000 revoluciones PFI, añadiendo el número de revoluciones como una sexta variable del proceso;

De esta manera, para los Modelos 0 y I, se haya utilizado un diseño factorial de experimentos de composición central, previamente analizado en el apartado VI.5. El total de experimentos requeridos para las cinco variables independientes consideradas (temperatura, tiempo de blanqueo, pH, concentración de agente de blanqueo 1, concentración de agente de blanqueo 2, número de revoluciones PFI) es de 27.

De ahí que, para los Modelos II y III se haya utilizado un diseño factorial de experimentos de composición central, previamente analizado en el apartado V.5. El total de experimentos requeridos para las seis variables independientes consideradas (temperatura, tiempo de blanqueo, pH, concentración de agente de blanqueo 1, concentración de agente de blanqueo 2, número de revoluciones PFI) es de cuarenta y cinco.

Igualmente, en el caso del Modelo IV, con el fin de analizar la influencia y sinergia de un conjunto de variables de operación empleadas, al diseño factorial previamente descrito, como una sexta variable, hemos añadido el cúmulo de número de revoluciones de PFI aplicado, de tal forma que esta variable independiente oscila entre cuatro distintos valores (0, 500, 750, 1000 PFI). En este caso, de acuerdo con el diseño factorial utilizado, el total de experimentos requeridos es de ochentidos.

La estructura de los modelos de diseño empleados se utiliza para evitar la correlación entre las variables independientes.

En los ensayos realizados se determina diversas propiedades de las pastas blanqueadas y de las hojas de papel resultantes, detalladas en los siguientes apartados.

Igualmente se compara los resultados obtenidos a partir de estudios distintos blanqueos y refinados realizados, con el fin de hallar las mejores condiciones de operación, que proporcionan la pasta de buenas propiedades químicas y físico-mecánicas.

VI.3.1. Blanqueo de pasta de podas de olivo a la etanolamina con la mezcla de ácido peracético y peróxido de hidrógeno en una sola etapa

En este apartado se procede al estudio de un proceso de blanqueo TCF de pasta de podas de olivo a la etanolamina, utilizando una mezcla de ácido peracético y peróxido de hidrógeno.

Los valores considerados para las variables independientes de operación elegidas (temperatura, tiempo de proceso, pH y concentración de peróxido de hidrógeno y perborato sódico), para los veintisiete experimentos que requiere el diseño factorial de experimentos seguido, se presentan en la tabla VI.3.1. La temperatura osciló entre 55 y 85 °C, el tiempo entre 30 y 150 min., el pH entre 9 y 11, la concentración de peróxido de hidrógeno entre 1 y 4% sobre pasta seca, y la concentración de ácido peracético entre 2 y 6% sobre pasta seca.

Los valores de operación utilizados corresponden a los valores normalizados que se presentan en la VI.3.2.

Los valores obtenidos para las variables dependientes que caracterizan a las propiedades de las pastas celulósicas blanqueadas (rendimiento, índice kappa, viscosidad, grado de refino, blancura, equivalente de consumo de reactivo de blanqueo, contenidos en: cenizas, extraíbles etanol-benceno, extraíbles en agua caliente, lignina, holocelulosa y α -celulosa), para cada uno de los experimentos anteriores, se presentan en la tabla VI.3.3.

En todos los experimentos la consistencia fue del 10%, el pH inicial fue ajustado con sosa y se adicionó DTPA al 0,5% y MgSO_4 al 0,2%.

Los valores presentados en dichas tablas, en la mayoría de los casos, difieren en menos del 15% de sus valores medios, obtenidos en tres determinaciones distintas en otros tantos experimentos, en cada caso.

Con el objetivo de estudiar la influencia de las variables del proceso de blanqueo de pasta de podas de olivo a la etanolamina con la mezcla de peróxido de hidrógeno y ácido peracético en una sola etapa (temperatura, tiempo, pH, concentración de perborato sódico y concentración de ácido peracético), sobre las variables que caracterizan a las pastas blanqueadas, se aplica el análisis de regresión múltiple tal como se ha explicado con anterioridad, considerando como variables independientes las cinco variables de operación de la tabla VI.3.1., esas mismas variables al cuadrado y sus interacciones dos a dos, a la vez que se aplican los datos experimentales de las variables dependientes (que caracterizan a las pastas), de la tabla VI.3.3

La selección de los términos estadísticamente significativos del modelo polinómico utilizado se desarrolla con el criterio de poseer un valor de F (de Snedecor) mayor de 4 y un nivel significación “p” asociado al t-Student, considerando que los intervalos de confianza al 95% para los coeficientes de cada variable o parámetro constante de los modelos, no incluyan al cero.

Tabla VI.3.1. Valores de las variables de operación utilizados en el diseño de experimentos empleado en el blanqueo de las pastas

| ENSAYO | Te (°C) | ti (min) | pH | P (%) | PA (%) |
|--------|---------|----------|----|-------|--------|
| 1 | 85 | 150 | 11 | 4 | 6 |
| 2 | 85 | 150 | 11 | 1 | 2 |
| 3 | 85 | 150 | 9 | 4 | 2 |
| 4 | 85 | 150 | 9 | 1 | 6 |
| 5 | 85 | 30 | 11 | 4 | 2 |
| 6 | 85 | 30 | 11 | 1 | 6 |
| 7 | 85 | 30 | 9 | 4 | 6 |
| 8 | 85 | 30 | 9 | 1 | 2 |
| 9 | 55 | 150 | 11 | 4 | 2 |
| 10 | 55 | 150 | 11 | 1 | 6 |
| 11 | 55 | 150 | 9 | 4 | 6 |
| 12 | 55 | 150 | 9 | 1 | 2 |
| 13 | 55 | 30 | 11 | 4 | 6 |
| 14 | 55 | 30 | 11 | 1 | 2 |
| 15 | 55 | 30 | 9 | 4 | 2 |
| 16 | 55 | 30 | 9 | 1 | 6 |
| 17 | 85 | 90 | 10 | 2,5 | 4 |
| 18 | 55 | 90 | 10 | 2,5 | 4 |
| 19 | 70 | 150 | 10 | 2,5 | 4 |
| 20 | 70 | 30 | 10 | 2,5 | 4 |
| 21 | 70 | 90 | 11 | 2,5 | 4 |
| 22 | 70 | 90 | 9 | 2,5 | 4 |
| 23 | 70 | 90 | 10 | 4 | 4 |
| 24 | 70 | 90 | 10 | 1 | 4 |
| 25 | 70 | 90 | 10 | 2,5 | 6 |
| 26 | 70 | 90 | 10 | 2,5 | 2 |
| 27 | 70 | 90 | 10 | 2,5 | 4 |

Te: Temperatura de trabajo; ti: Tiempo de operación; pH: P: Porcentaje de peróxido de hidrógeno respecto a peso de pasta seca; PA: Porcentaje de ácido peracético respecto a peso de pasta seca.

Tabla VI.3.2. Valores normalizados de las variables de operación utilizadas en el diseño de experimentos empleado en el blanqueo de las pastas.

| ENSAYO | X_{Te} | X_{ti} | X_{pH} | X_P | X_{PA} |
|--------|----------|----------|----------|-------|----------|
| 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| 2 | 1 | 1 | 1 | -1 | -1 |
| 3 | 1 | 1 | -1 | 1 | -1 |
| 4 | 1 | 1 | -1 | -1 | 1 |
| 5 | 1 | -1 | 1 | 1 | -1 |
| 6 | 1 | -1 | 1 | -1 | 1 |
| 7 | 1 | -1 | -1 | 1 | 1 |
| 8 | 1 | -1 | -1 | -1 | -1 |
| 9 | -1 | 1 | 1 | 1 | -1 |
| 10 | -1 | 1 | 1 | -1 | 1 |
| 11 | -1 | 1 | -1 | 1 | 1 |
| 12 | -1 | 1 | -1 | -1 | -1 |
| 13 | -1 | -1 | 1 | 1 | 1 |
| 14 | -1 | -1 | 1 | -1 | -1 |
| 15 | -1 | -1 | -1 | 1 | -1 |
| 16 | -1 | -1 | -1 | -1 | 1 |
| 17 | 1 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 18 | -1 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 19 | 0 | 1 | 0 | 0 | 0 |
| 20 | 0 | -1 | 0 | 0 | 0 |
| 21 | 0 | 0 | 1 | 0 | 0 |
| 22 | 0 | 0 | -1 | 0 | 0 |
| 23 | 0 | 0 | 0 | 1 | 0 |
| 24 | 0 | 0 | 0 | -1 | 0 |
| 25 | 0 | 0 | 0 | 0 | 1 |
| 26 | 0 | 0 | 0 | 0 | -1 |
| 27 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |

XTE: Temperatura de trabajo normalizada; Xti: Tiempo de trabajo normalizado; XpH: pH de trabajo normalizado; XP: Concentración de peróxido de hidrógeno normalizada; XPA: Concentración de ácido peracético normalizada

Tabla VI.3.3. Valores experimentales de las propiedades de las pastas blanqueadas con la mezcla de peróxido de hidrógeno y ácido peracético en una sola etapa

| Ensayo | CZ | EAB | EAC | lig | Holo | α -cel | R | IK | VIS | ERcRi | Ss | St | Sv |
|--------|------|------|------|------|-------|---------------|-------|-------|--------|-------|------|-------|-------|
| 1 | 2,94 | 0,43 | 2,08 | 3,33 | 91,54 | 70,00 | 92,64 | 12,84 | 690,28 | 97,95 | 0,69 | 23,93 | 10,23 |
| 2 | 2,69 | 0,51 | 1,47 | 7,04 | 91,82 | 71,97 | 93,76 | 19,03 | 841,38 | 68,26 | 0,16 | 7,30 | 4,12 |
| 3 | 2,50 | 0,62 | 2,77 | 4,34 | 89,88 | 70,38 | 92,50 | 20,56 | 798,61 | 13,58 | 0,41 | 9,51 | 5,49 |
| 4 | 2,45 | 0,61 | 2,46 | 3,90 | 92,50 | 71,88 | 92,33 | 16,60 | 601,97 | 52,09 | 0,41 | 18,60 | 8,99 |
| 5 | 2,89 | 0,59 | 3,90 | 4,39 | 91,87 | 71,26 | 94,43 | 17,32 | 781,63 | 78,84 | 0,18 | 10,55 | 5,43 |
| 6 | 3,03 | 0,65 | 4,07 | 5,62 | 90,70 | 73,34 | 94,22 | 17,33 | 819,57 | 88,66 | 0,38 | 15,84 | 7,59 |
| 7 | 2,63 | 0,75 | 4,39 | 6,09 | 90,68 | 73,22 | 96,51 | 21,76 | 866,88 | 7,62 | 0,27 | 6,64 | 3,11 |
| 8 | 2,50 | 0,65 | 3,65 | 4,10 | 90,54 | 72,69 | 92,95 | 23,58 | 848,88 | 63,82 | 0,15 | 3,99 | 2,22 |
| 9 | 2,67 | 0,55 | 2,89 | 2,88 | 92,43 | 74,67 | 95,61 | 19,09 | 875,99 | 73,31 | 0,20 | 11,30 | 6,09 |
| 10 | 2,97 | 0,52 | 3,54 | 5,38 | 92,14 | 73,00 | 96,02 | 16,95 | 825,90 | 90,61 | 0,62 | 22,04 | 9,93 |
| 11 | 2,82 | 0,72 | 4,42 | 3,14 | 90,86 | 73,24 | 92,45 | 20,87 | 672,45 | 21,15 | 0,12 | 6,60 | 3,04 |
| 12 | 2,59 | 0,70 | 4,20 | 4,56 | 90,60 | 72,63 | 95,18 | 18,37 | 865,96 | 16,56 | 0,11 | 8,63 | 4,33 |
| 13 | 2,62 | 0,53 | 2,49 | 3,38 | 90,95 | 69,84 | 93,01 | 23,80 | 842,40 | 42,83 | 0,37 | 23,63 | 10,90 |
| 14 | 2,57 | 0,59 | 1,99 | 4,50 | 91,33 | 72,26 | 96,21 | 22,45 | 839,89 | 13,43 | 0,08 | 4,98 | 2,60 |
| 15 | 2,48 | 0,78 | 2,81 | 5,67 | 89,73 | 69,99 | 96,96 | 24,12 | 880,15 | 5,43 | 0,08 | 8,27 | 3,97 |
| 16 | 2,82 | 0,74 | 3,17 | 3,57 | 89,58 | 71,44 | 94,70 | 23,19 | 846,10 | 42,08 | 0,22 | 8,04 | 4,07 |
| 17 | 2,75 | 0,61 | 3,37 | 3,73 | 89,15 | 69,81 | 94,57 | 21,60 | 790,58 | 31,49 | 0,26 | 7,34 | 3,77 |
| 18 | 2,52 | 0,66 | 3,72 | 3,71 | 89,48 | 69,86 | 94,58 | 23,44 | 878,63 | 3,15 | 0,22 | 12,57 | 6,02 |
| 19 | 2,45 | 0,63 | 3,63 | 4,76 | 91,66 | 71,71 | 94,29 | 16,39 | 845,99 | 3,40 | 0,24 | 12,84 | 6,31 |
| 20 | 2,49 | 0,63 | 4,32 | 4,95 | 90,51 | 69,95 | 94,28 | 21,91 | 904,23 | 4,94 | 0,09 | 3,98 | 2,07 |
| 21 | 2,63 | 0,58 | 3,01 | 3,84 | 92,77 | 71,67 | 95,53 | 18,72 | 789,95 | 85,49 | 0,46 | 15,52 | 7,58 |
| 22 | 2,45 | 0,64 | 4,72 | 3,43 | 90,72 | 71,01 | 96,33 | 21,62 | 813,51 | 27,28 | 0,15 | 4,06 | 1,99 |
| 23 | 2,60 | 0,61 | 3,46 | 3,73 | 91,53 | 72,74 | 94,70 | 21,80 | 851,41 | 2,86 | 0,40 | 19,05 | 9,12 |
| 24 | 2,50 | 0,70 | 4,21 | 4,76 | 90,56 | 70,78 | 94,04 | 22,18 | 876,99 | 29,36 | 0,30 | 14,44 | 6,48 |
| 25 | 2,71 | 0,66 | 4,54 | 2,97 | 88,98 | 68,83 | 93,66 | 22,42 | 803,44 | 18,95 | 0,20 | 18,30 | 7,98 |
| 26 | 2,54 | 0,68 | 4,34 | 3,14 | 89,00 | 69,53 | 95,50 | 24,54 | 875,40 | 13,18 | 0,25 | 8,34 | 4,73 |
| 27 | 2,53 | 0,63 | 3,98 | 4,00 | 90,34 | 70,49 | 95,18 | 23,03 | 845,30 | 16,26 | 0,43 | 13,50 | 6,03 |

R: rendimiento (%), IK: Índice kappa, VIS: Viscosidad (mL/g); ERcRi : mili equivalente reactivo consumido frente al reactivo inicial (g/L), (%), CZ: Contenido en cenizas (%), EAB: Extraíbles etanol-benceno (%), EAC: Extraíbles en agua caliente (%), Lig: Contenido en lignina (%), Holo: Contenido en holocelulosa (%), α -cel: contenido en α -celulosa (%), Ss: Contenido en sólidos en suspensión (g/L); St: Contenido en sólidos totales (g/L), Sv: Contenido en sólidos volátiles (g/L).

VI.3.1.1. Características de las pastas celulósicas blanqueadas

Al ajustar los datos experimentales de la tabla VI.3.1., a un modelo polinómico de segundo grado, mediante un programa de regresión múltiple, para las distintas variables dependientes, las ecuaciones relacionadas con las propiedades de las pastas son las siguientes:

| | | |
|---------------------------------|--|-------|
| Holo= | $90.2850+0.4186X_{ti}+0.5815X_{pH}-0.9640X_{Te}^2+0.8077X_{ti}^2+1.4675X_{pH}^2+0.7640X_P^2-1.2890X_{PA}^2-0.2334X_{Te}X_{pH}+0.2429X_{ti}X_{PA}-0.3122X_{pH}X_{PA}$ | 6.45. |
| α-cel= | $70.2911+1.1422X_{pH}^2+1.5616X_P^2-1.0180X_{PA}^2-1.0194X_{Te}X_{ti}-0.5050X_{pH}X_{PA}$ | 6.46. |
| CZ= | $2.5267+0.0982X_{pH}+0.0865X_{PA}+0.0912X_{Te}^2+0.0823X_{PA}^2-0.0645X_{Te}X_{ti}+0.0835X_{Te}X_{pH}+0.0413X_{Te}X_P+0.0337X_{ti}X_P$ | 6.47. |
| EAB= | $0.6282-0.0194X_{Te}-0.0337X_{ti}-0.0703X_{pH}-0.0206X_{Te}X_{ti}+0.0192X_{Te}X_{pH}-0.0206X_{pH}X_P$ | 6.48. |
| EAC= | $4.0225-0.1847X_{ti}-0.3977X_{pH}+0.1746X_{PA}-0.8340X_{Te}^2-0.7394X_{Te}X_{ti}$ | 6.49. |
| LIG= | $3.7710+0.3183X_{Te}-0.1631X_{ti}-0.3599X_P-0.1803X_{PA}+1.0439X_{ti}^2+0.4381X_P^2-0.7553X_{PA}^2+0.1724X_{Te}X_{pH}+0.2645X_{ti}X_{pH}-0.5592X_{ti}X_P-0.1924X_{ti}X_{PA}-0.7286X_{pH}X_P$ | 6.50. |
| R= | $94.5235-0.6004X_{Te}-0.4724X_{ti}-0.4196X_{PA}+0.4327X_{Te}X_P+0.6159X_{Te}X_{PA}+0.5522X_{ti}X_{pH}-0.4334X_{ti}X_P-0.4870X_{pH}X_P$ | 6.51. |
| IK= | $22.0903-1.2035X_{Te}-1.9311X_{ti}-1.2858X_{pH}-0.7372X_{PA}-2.5403X_{ti}^2-1.5213X_{pH}^2+1.7879X_{PA}^2+0.4568X_{Te}X_{ti}-0.7331X_{Te}X_{pH}-0.6859X_{Te}X_P-0.7978X_{Te}X_{PA}-0.5245X_{ti}X_{PA}-0.5174X_{pH}X_P+0.4712X_PX_{PA}$ | 6.52. |
| VIS= | $852.4401-27.0924X_{Te}-33.9551X_{ti}-35.4942X_{PA}-46.8022X_{pH}^2-13.5302X_{Te}X_{ti}+28.3166X_{ti}X_{pH}-38.4839X_{ti}X_{PA}-11.9757X_{pH}X_P+15.3400X_{pH}X_{PA}$ | 6.53. |
| ERcRi = | $15.9400+10.7643X_{Te}+4.9593X_{ti}+21.6540X_{pH}-6.7385X_P+6.4179X_{PA}-9.9343X_{ti}^2+42.2798X_{pH}^2-6.5583X_{Te}X_{ti}+3.8517X_{Te}X_{pH}-3.4293X_{Te}X_P-4.1342X_{Te}X_{PA}+7.6210X_{ti}X_{pH}+3.2344X_{ti}X_P+4.4009X_{ti}X_{PA}+9.9222X_{pH}X_P+3.9164X_{pH}X_{PA}-7.0607X_PX_{PA}$ | 6.54. |
| Ss= | $0.2759+0.0489X_{Te}+0.0633X_{ti}+0.0674X_{pH}+0.0934X_{PA}+0.0728X_{pH}X_{PA}$ | 6.55. |
| St= | $11.6019+1.9356X_{ti}+3.3762X_{pH}+3.9302X_{PA}-3.9855X_{ti}^2+4.3483X_P^2+1.7192X_{pH}X_P+2.6147X_{pH}X_{PA}$ | 6.56. |
| Sv= | $5.5374+0.9196X_{ti}+1.5159X_{pH}+1.4925X_{PA}-1.6750X_{ti}^2+1.9354X_P^2+0.7748X_{pH}X_P+1.0751X_{pH}X_{PA}-0.6863X_PX_{PA}$ | 6.58. |

Donde R representa el rendimiento (%), IK el índice kappa, VIS la viscosidad (mL/g), ERcRi el mili equivalente de reactivo consumido frente al reactivo inicial (%), CZ el contenido en cenizas (%), EAB los extraíbles etanol-benceno (%), EAC los extraíbles en agua caliente (%), Lig el contenido en lignina (%), Holo el contenido en holocelulosa (%), α -cel el contenido en α -celulosa (%), Ss el contenido en sólidos en suspensión (g/L), St el contenido en sólidos totales (g/L), Sv el contenido en sólidos volátiles (g/L), X_{Te} la temperatura normalizada, X_{ti} el tiempo de proceso normalizado, X_{pH} el pH normalizado, X_P la concentración de peróxido de hidrógeno normalizada, y X_{PA} la concentración de ácido peracético normalizada.

En la tabla VI.3.4. se presentan los valores de F de Snedecor, los mayores de p, los menores de t de Student, r múltiple y r cuadrado para las ecuaciones anteriores.

Los valores estimados mediante las ecuaciones anteriores reproducen los resultados experimentales de las distintas variables dependientes consideradas para las pastas, con

errores menores del 1% para el contenido en holocelulosa, del 2% para el rendimiento, del 3% para el contenido en α -celulosa, del 5% para la viscosidad, el contenido en cenizas e índice kappa, del 10% para el contenido en lignina y el contenido en extraíbles etanol-benceno, y del 15 % para los extraíbles en agua caliente. Los resultados experimentales se desvían respecto a los resultados estimados en menos de 0,2, de 2, de 5, y de 9 unidades en los casos de contenido en sólidos en suspensión en la lejía residual (Ec. 6.55), de contenido en sólidos volátiles de la lejía residual (Ec. 6.58.), de contenido en sólidos totales de la lejía residual (Ec. 6.56.), y de mili equivalente de reactivo consumido frente al reactivo inicial (Ec. 6.54.), respectivamente. Algunos de esos resultados se puede observar en las figuras VI.3.1.-VI.3.11.

De manera semejante a los blanqueos anteriores analizados, con el fin de especificar que valores de las variables independientes proporcionan resultados óptimos de las variables dependientes de las pastas blanqueadas, se ha aplicado la programación no lineal múltiple [290] siguiendo el método de More y Toraldo [291].

En la tabla VI.3.5., se determina los valores óptimos y los correspondientes valores requeridos para las variables independientes, encontrados al utilizar la programación no lineal múltiple, mediante el método de More y Toraldo señalado antes.

De la observación de esa tabla, junto con las ecuaciones anteriores y las figuras VI.3.12.-VI.3.24., que representan las variables dependientes relacionadas con las características de las pastas blanqueadas y de las hojas de papel obtenidas, en función de dos variables independientes, manteniendo las otras variables con sus valores óptimos, se deduce que para cada variable dependiente que caracteriza las pastas y las hojas de papel he de realizar el blanqueo bajo unas condiciones de operación particulares.

En la tabla VI.3.6., se muestran los valores de los porcentajes de desviaciones máximas respecto a sus valores óptimos calculados para las variables dependientes consideradas. De este modo se puede determinar qué variables independientes influyen en mayor o menor medida sobre las variables dependientes consideradas

De la observación de la tabla VI.3.6., podemos de forma general derivar, que la temperatura es la variable que más influye sobre el valor de la viscosidad, el contenido en α -celulosa y cenizas; el tiempo sobre el valor de contenido en α -celulosa, en extraíbles en agua caliente, el rendimiento, y el contenido en sólidos volátiles; el pH sobre el valor de contenido en holocelulosa y en extraíbles etanol- benceno, sobre el índice kappa y equivalente de reactivo consumido frente reactivo inicial; la concentración de peróxido sobre el contenido lignina sólidos totales; y la concentración de peracético sobre el contenido en solidos en suspensión. En las gráficas VI.3.12 - VI.3.24, así como en la tabla VI.3.6., se puede observar que además de las variables indicadas, la concentración de ácido peracético es la variable independiente,

de forma significativa determina la variación del valor de la mayoría de las variables dependientes analizadas.

De forma más detallada, si el objetivo de operación es obtener pastas con buenas propiedades químicas (alto contenido en α - y holocelulosa, bajo en lignina, cenizas, extraíbles en etanol-benceno y en agua caliente) de acuerdo con la tabla VI.3.5., he de emplear las condiciones particulares en cada caso considerado.

De este modo, para lograr la pasta con el valor mínimo de contenido en cenizas (2,27%), he de actuar en valores altos de tiempo y temperatura (1), medio-bajos de concentración de peracético (-0,53), y bajos de otras variables independientes consideradas (-1), siendo la temperatura (16,65%) y el pH (15,98%), las variables que más repercuten sobre el valor de esta variable dependiente, tal y como se puede observar en la figura VI.3.12. .

A la vista de estos resultados, se deduce de las ecuaciones correspondientes, que si se opera con los valores bajos de temperatura (-1) el valor del contenido en cenizas y en holocelulosa varían un 1 y 12% de sus valores óptimos.

El mínimo contenido de extraíbles en etanol-benceno (0,48%) y agua caliente (1,69%) se consigue empleando los valores altos de tiempo, temperatura y pH (1), valor alto de concentración de peróxido (1) en el caso de extraíbles en etanol-benceno y valor bajo (-1) de concentración de peracético en caso de extraíbles en agua caliente. De acuerdo con las ecuaciones 6.48. y 6.49., así como con las gráficas VI.3.13. y VI.3.14., la influencia de la concentración de ácido peracético no es estadísticamente significativa para extraíbles en etanol-benceno, así como la concentración de peróxido, en caso de extraíbles en agua caliente.

Las pastas con el mínimo contenido en lignina (1,59%) se obtiene trabajando en temperatura baja (-1), tiempo medio (0,31) y valores altos (1) de otras variables independientes consideradas, siendo la concentración de peróxido (136,66%) y el pH (113,12%), las que más influyen sobre esta variable dependiente de forma que se puede observar en la figura VI.3.16).

Para obtener las pastas con el máximo contenido en holocelulosa (94,34%), conviene emplear la concentración baja de peróxido (-1), media de peracético (-0,03) y de temperatura (-0,12), con altos valores de pH y tiempo (1). El valor óptimo del contenido en α -celulosa (74,08%), se obtiene con tiempo elevado (1), concentración media de peracético (0,25), y valores bajos de otras variables independientes consideradas (-1). Como se puede observar en la figura VI.3.17., el tiempo (2,75%) y la temperatura (2,75%) de operación son las variables que más repercuten sobre el valor de esta variable independiente.

De la ecuación 6.51. y de la tabla VI.3.5., se deduce que, para el intervalo de valores normalizados de las variables independientes de -1 a +1, el máximo rendimiento (97,67%), se

alcanza con valores bajos de todas las variables independientes (-1), excepto para la concentración de peróxido de hidrógeno que debe ser alta (1). De este modo, en la gráfica VI.18., se puede observar la variación del rendimiento en función del tiempo y de la concentración de ácido peracético, manteniendo otras variables en sus valores óptimos.

Asimismo, se observa elevados valores experimentales del rendimiento (tabla VI.3.), llegando a la conclusión que la mezcla de ácido peracético y peróxido de hidrógeno actúa preferiblemente atacando los grupos cromóforos que deslignificando las pastas.

Para obtener los valores óptimos del índice kappa (11,78), he de aplicar condiciones más energéticas, manteniendo los valores de operación en sus máximos (1), con la excepción de la concentración de ácido peracético que requiere los valores medio-altos (0,44). El pH (43,43%) y la temperatura (42,80%), son las variables independientes que presentan la mayor desviación respecto al valor óptimo, de forma que se puede observar en la gráfica VI.3.19. La máxima viscosidad (936,41 mL/g), se alcanza operando con valores altos de tiempo, medios de pH (0,27) y bajos (-1) de las otras variables independientes. De acuerdo con la ecuación 6.53. y con la gráfica VI.3.20., se puede deducir el aumento del valor de la viscosidad a medida que se reduce la temperatura del proceso y la concentración de ácido peracético, manteniendo otras variables en sus valores óptimos.

Tratando de mejorar la economía del proceso y alcanzar el valor óptimo de relación entre el reactivo consumido y reactivo inicial, he de emplear los valores bajos de concentración de peróxido (-1), medios de tiempo (0,36) y altos de otras variables independientes consideradas (1).

Para obtener el mínimo contenido en sólidos totales (0,82 g/L) y volátiles (1,01 g/L) en las lejías residuales de la operación de blanqueo, la concentración de peróxido de hidrógeno he de ser media (0,2) y (0,02), respectivamente, además de valores bajos de otras variables independientes. Como se puede observar en las gráficas VI.3.22. y VI.3.23., la temperatura del proceso es la variable independiente que no repercute sobre estas variables dependientes, en ambos casos. En cuanto al contenido en sólidos en suspensión, el valor mínimo (0,06 g/L), se alcanza trabajando con pH alto (1) y con valores bajos (-1) de otras variables independientes consideradas, excluyendo a concentración de peróxido que en este caso no influye sobre esta variable independiente (figura VI.3.24.).

Tabla VI.3.4. Valores de parámetros estadísticos para las ecuaciones que relacionan las variables dependientes de las pastas blanqueadas con las variables de operación

| Variable dependiente | Parámetros estadísticos | | | | |
|----------------------|-------------------------|--------|----------------|---------|--------|
| | F de Snedecor | P < | T de Student > | R mult. | R2 |
| R | 6,87 | 0,0421 | 2,1900 | 0,8680 | 0,7534 |
| IK | 30,02 | 0,0264 | 2,5300 | 0,9860 | 0,9722 |
| VIS | 27,49 | 0,0404 | 2,2200 | 0,9673 | 0,9357 |
| ERcRi | 37,37 | 0,0733 | 2,0300 | 0,9930 | 0,9860 |
| CZ* | 19,94 | 0,0539 | 2,0600 | 0,9480 | 0,8986 |
| EAB* | 17,79 | 0,0439 | 2,1500 | 0,9177 | 0,8422 |
| EAC* | 26,16 | 0,0521 | 2,0600 | 0,9283 | 0,8617 |
| Lig* | 41,76 | 0,0098 | 2,9900 | 0,9863 | 0,9728 |
| Holo | 12,41 | 0,0628 | 2,0000 | 0,9412 | 0,8858 |
| α -cel | 12,12 | 0,0526 | 2,0500 | 0,8617 | 0,7426 |
| Ss* | 8,49 | 0,0542 | 2,0400 | 0,8179 | 0,6689 |
| St* | 12,02 | 0,0356 | 2,2600 | 0,9032 | 0,8158 |
| Sv* | 9,92 | 0,0581 | 2,0200 | 0,9027 | 0,8148 |

Tabla VI.3.5. Valores de las variables de operación en el blanqueo, para obtener valores óptimos para las variables dependientes relacionadas con las pastas blanqueadas.

| Variable dependiente | Valor óptimo de la variable dependiente (máximo o mínimo*) | Valores normalizados de las variables independientes para obtener valores óptimos de las variables dependientes | | | | |
|----------------------|--|---|-----------------|-----------------|----------------|-----------------|
| | | X _{Te} | X _{ti} | X _{pH} | X _P | X _{PA} |
| Holo | 94,34 | -0,12 | 1 | 1 | -1 | -0,03 |
| α -cel | 74,08 | -1 | 1 | -1 | -1 | 0,25 |
| Lig* | 1,59 | -1 | 0,31 | 1 | 1 | 1 |
| CZ* | 2,27 | 1 | 1 | -1 | -1 | -0,53 |
| EAB* | 0,48 | 1 | 1 | 1 | 1 | |
| EAC* | 1,69 | 1 | 1 | 1 | | -1 |
| R | 97,67 | -1 | -1 | -1 | 1 | -1 |
| IK* | 11,78 | 1 | 1 | 1 | 1 | 0,44 |
| VIS | 936,41 | -1 | 1 | 0,27 | -1 | -1 |
| ERcRi | 109,30 | 1 | 0,36 | 1 | -1 | 1 |
| Ss* | 0,06 | -1 | -1 | 1 | | -1 |
| St* | 0,82 | | -1 | -1 | 0,20 | -1 |
| Sv* | 1,01 | | -1 | -1 | 0,02 | -1 |

Tabla VI.3.6. Valores de las variaciones máximas de las variables dependientes al cambiar una variable de operación manteniendo los restantes en sus valores óptimos, expresados como porcentaje de desviación respecto al óptimo

| Variable dependiente | Valores normalizados de las variables independientes para obtener las desviaciones máxima de las variables dependientes respecto al óptimo, al variar una variable de operación manteniendo las restantes en sus valores óptimos | | | | |
|----------------------|--|-----------------|-----------------|----------------|-----------------|
| | X _{Te} | X _{ti} | X _{pH} | X _P | X _{PA} |
| Holo | 1,28% | 1,35% | 2,28% | 0,81% | 1,71% |
| α -cel | 2,75% | 2,75% | 1,72% | 2,11% | 2,14% |
| Lig* | 61,60% | 112,70% | 113,12% | 136,66% | 59,41% |
| CZ* | 16,65% | 8,64% | 15,98% | 3,63% | 8,42% |
| EAB* | 8,62% | 22,49% | 29,70% | 8,53% | 0,00% |
| EAC* | 102,67% | 109,23% | 47,01% | 0,00% | 20,64% |
| R | 1,60% | 2,99% | 1,00% | 0,11% | 2,12% |
| IK | 42,80% | 38,51% | 43,43% | 16,88% | 25,23% |
| VIS | 8,68% | 5,47% | 4,91% | 0,68% | 6,71% |
| ERcRi | 21,11% | 16,86% | 58,58% | 13,37% | 24,27% |
| Ss* | 150,69% | 195,07% | 16,64% | 0,00% | 512,17% |
| St* | 0,00% | 751,50% | 268,90% | 761,43% | 321,18% |
| Sv* | 0,00% | 269,79% | 90,93% | 200,79% | 79,67% |

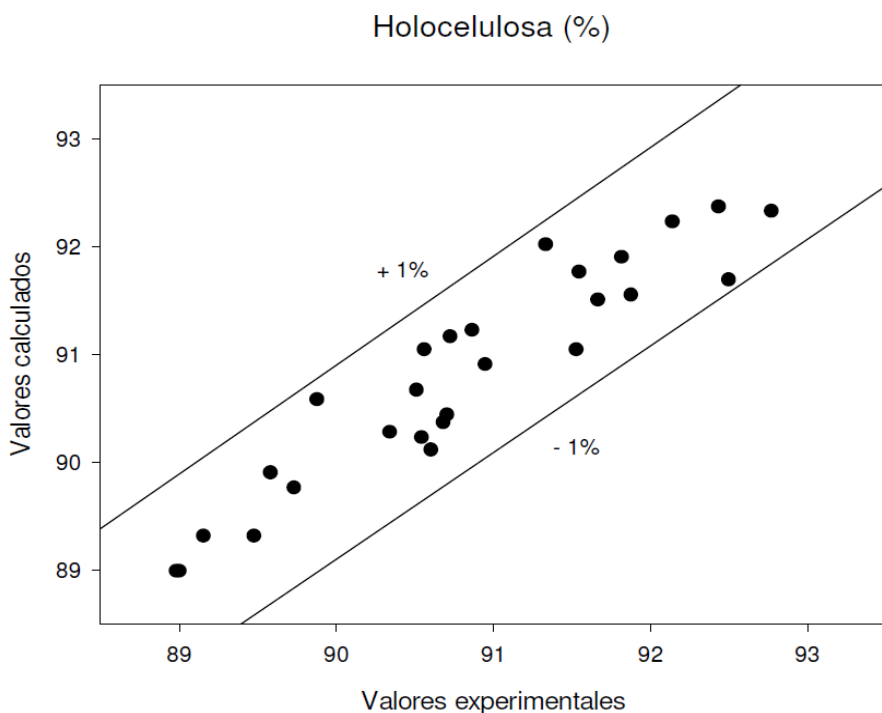


Figura VI.3.1. Viscosidad de las pastas de olivo blanqueadas con la mezcla de ácido peracético y peróxido de hidrógeno un una sola etapa calculados mediante la ecuación 6.53., frente a los valores experimentales

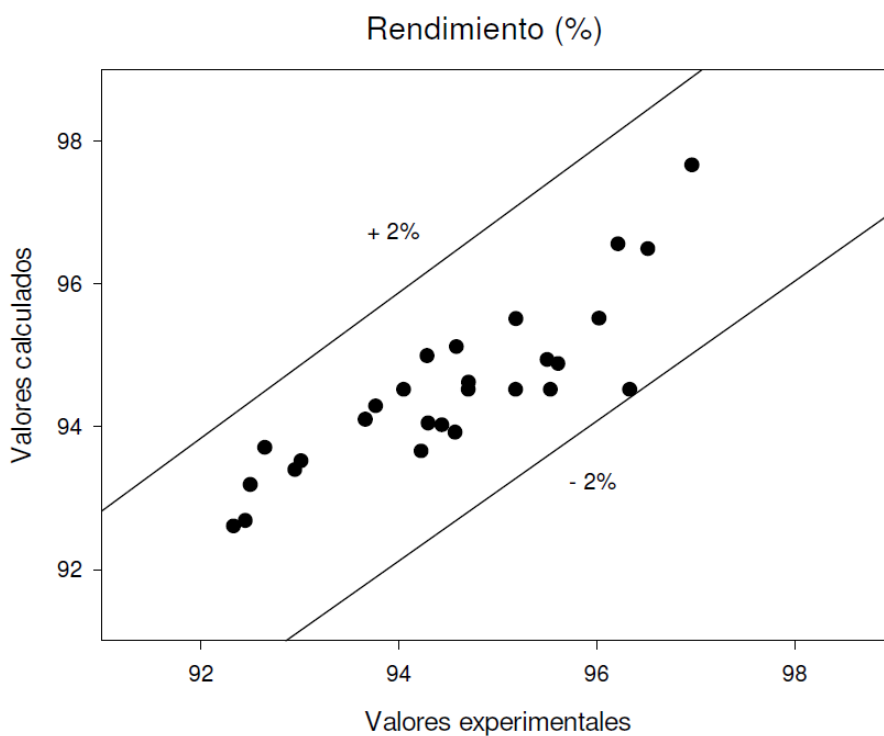


Figura VI.3.2. Rendimiento de las pastas de olivo blanqueadas con la mezcla de ácido peracético y peróxido de hidrógeno un una sola etapa calculados mediante la ecuación 6.51., frente a los valores experimentales

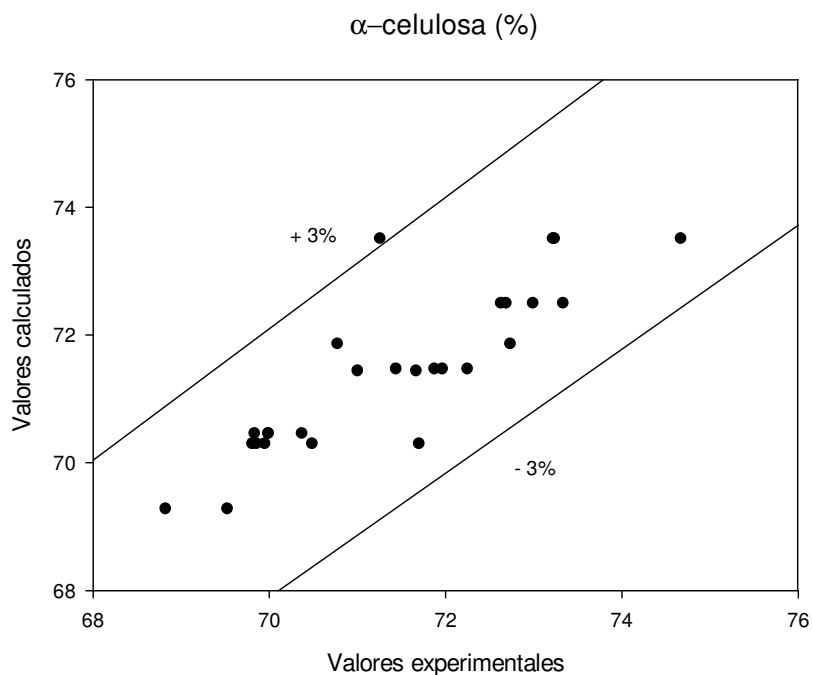


Figura VI.3.3. Contenido en α -celulosa de las pastas de olivo blanqueadas con la mezcla de ácido peracético y peróxido de hidrógeno un una sola etapa calculados mediante la ecuación 6.46., frente a los valores experimentales

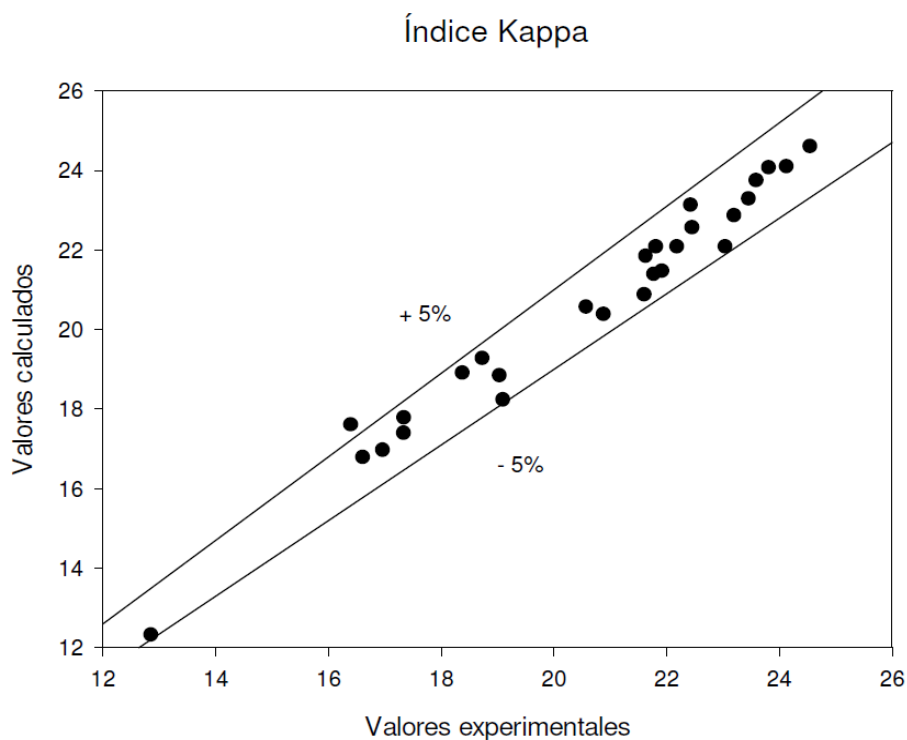


Figura VI.3.4. Índice kappa de las pastas de olivo blanqueadas con la mezcla de ácido peracético y peróxido de hidrógeno un una sola etapa calculados mediante la ecuación 6.52., frente a los valores experimentales

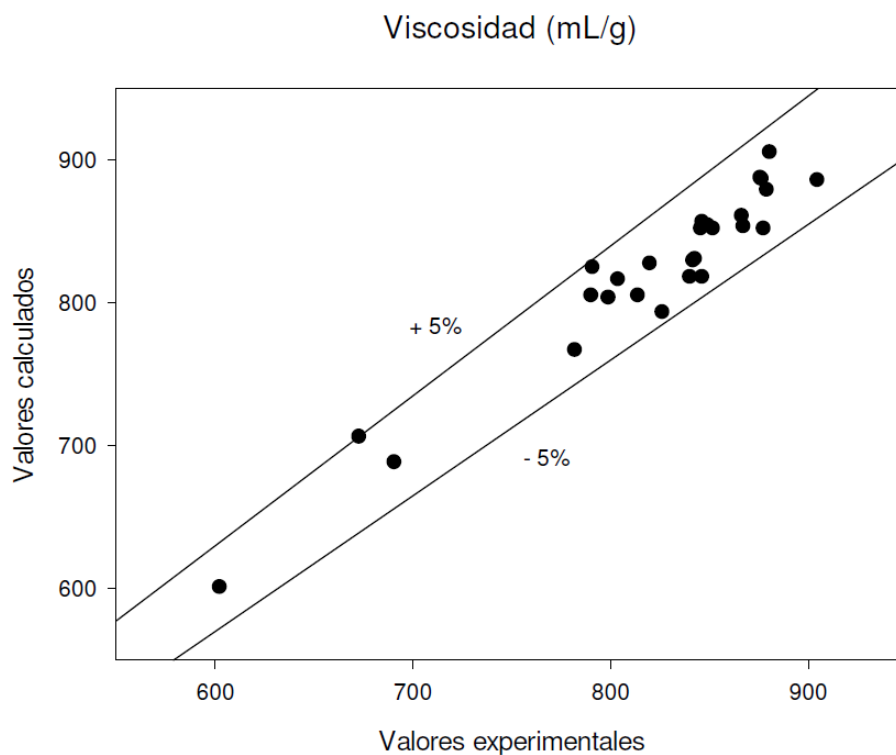


Figura VI.3.5. Viscosidad de las pastas de olivo blanqueadas con la mezcla de ácido peracético y peróxido de hidrógeno un una sola etapa calculados mediante la ecuación 6.53., frente a los valores experimentales

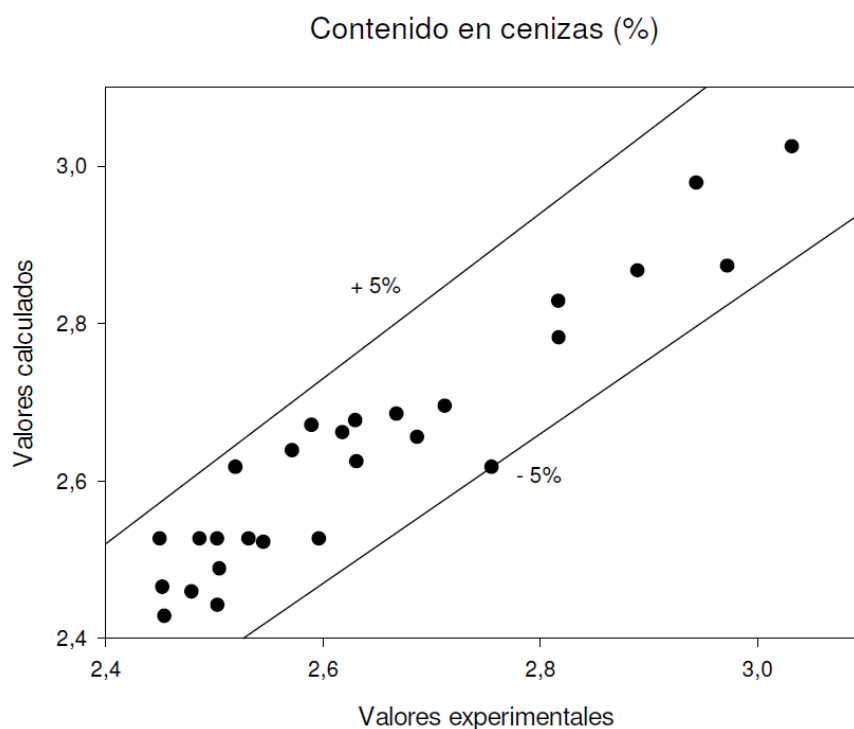


Figura VI.3.6. Contenido en cenizas de las pastas de olivo blanqueadas con la mezcla de ácido peracético y peróxido de hidrógeno un una sola etapa calculados mediante la ecuación 6.47., frente a los valores experimentales

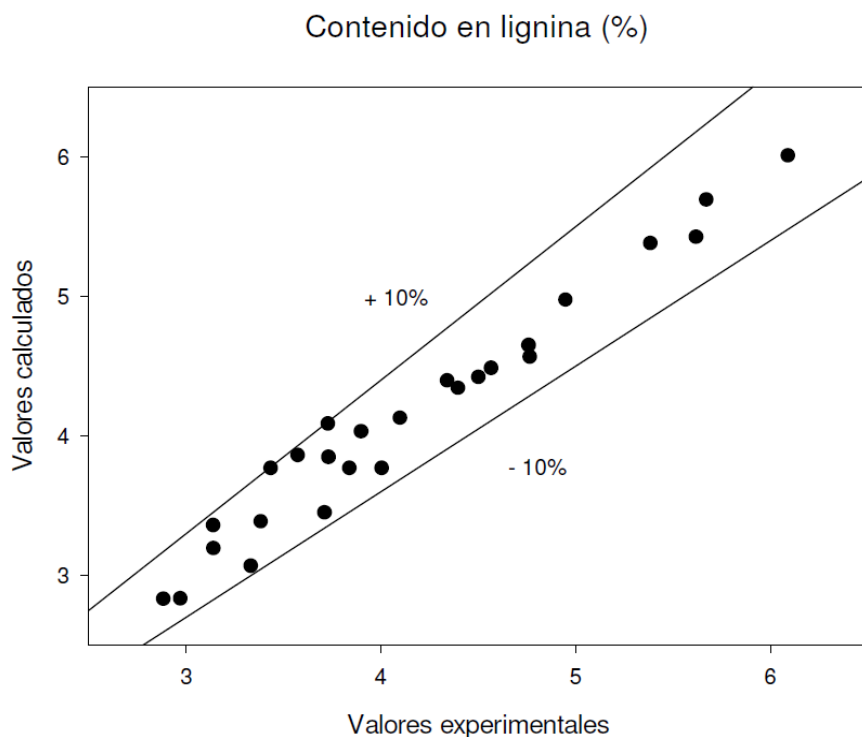


Figura VI.3.7. Contenido en lignina de las pastas de olivo blanqueadas con la mezcla de ácido peracético y peróxido de hidrógeno un una sola etapa calculados mediante la ecuación 6.50., frente a los valores experimentales

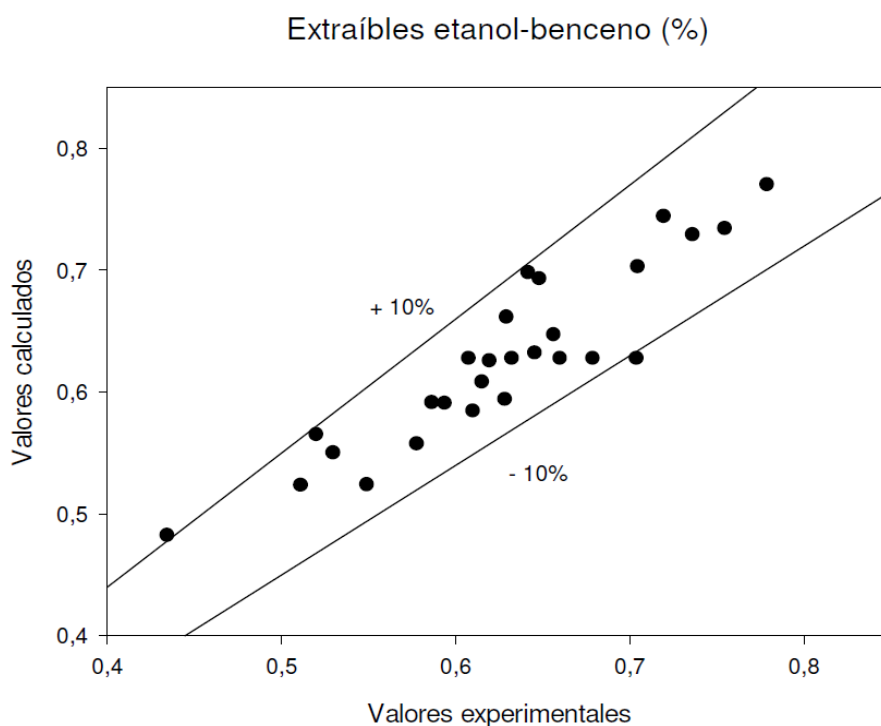


Figura VI.3.8. Contenido en extraíbles etanol – benceno de las pastas de olivo blanqueadas con la mezcla de ácido peracético y peróxido de hidrógeno un una sola etapa calculados mediante la ecuación 6.48., frente a los valores experimentales

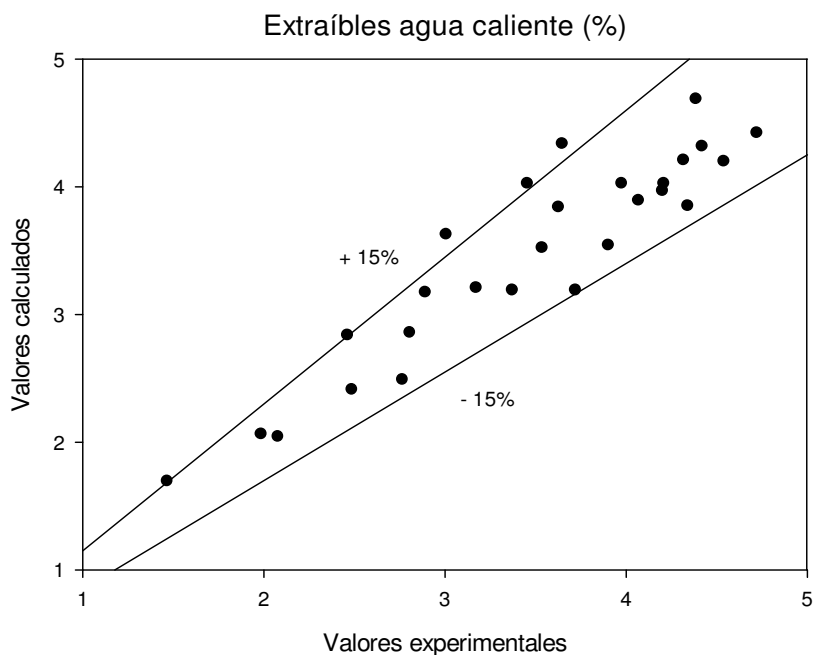


Figura VI.3.9. Contenido en extraíbles en agua caliente de las pastas de olivo blanqueadas con la mezcla de ácido peracético y peróxido de hidrógeno un una sola etapa calculados mediante la ecuación 6.49., frente a los valores experimentales

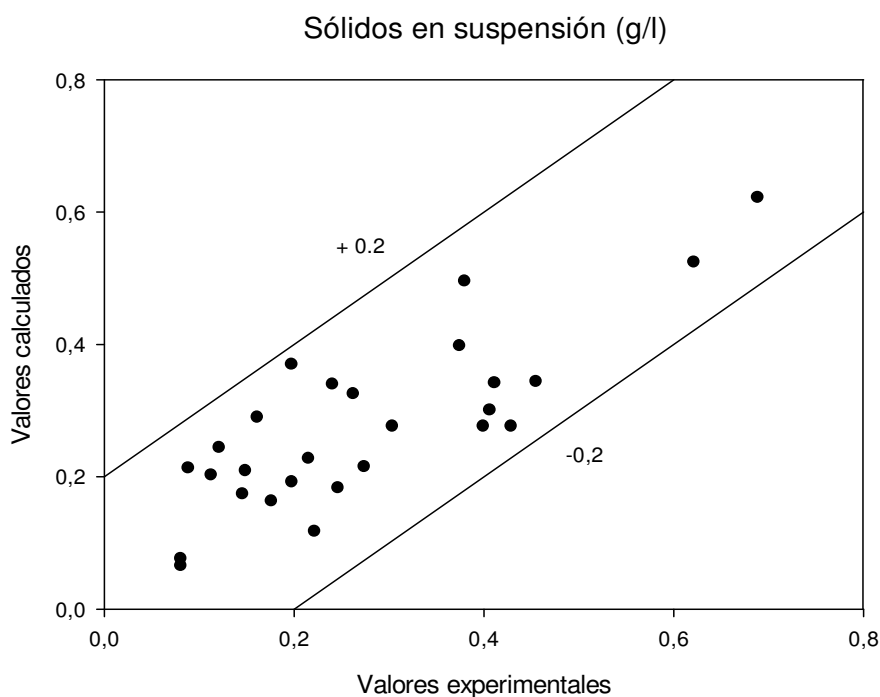


Figura VI.3.10. Contenido en sólidos en suspensión de las pastas de olivo blanqueadas con la mezcla de ácido peracético y peróxido de hidrógeno un una sola etapa calculados mediante la ecuación 6.55., frente a los valores experimentales

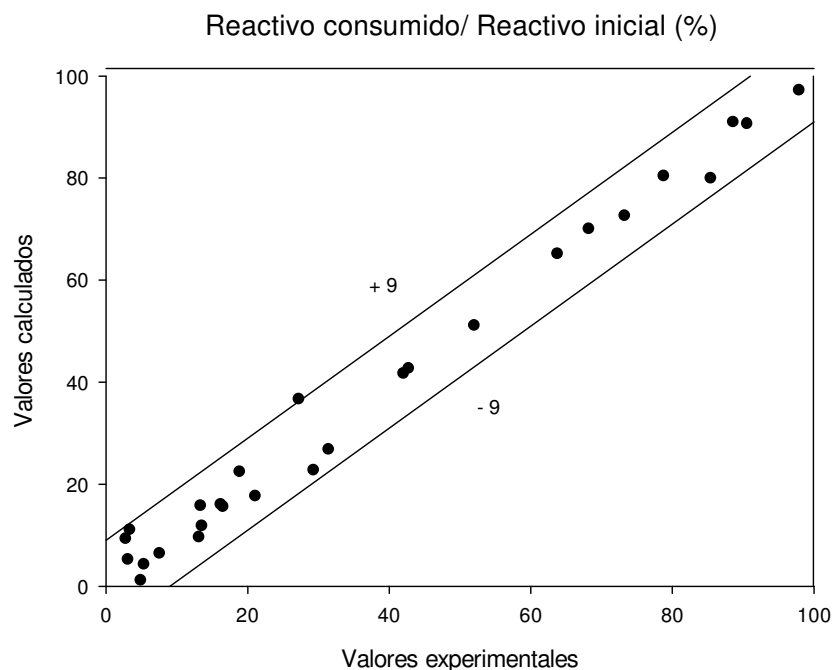


Figura VI.3.11. Relación reactivo consumido frente reactivo inicial en el blanqueo de las pastas de olivo con la mezcla de ácido peracético y peróxido de hidrógeno un una sola etapa calculados mediante la ecuación 6.54., frente a los valores experimentales

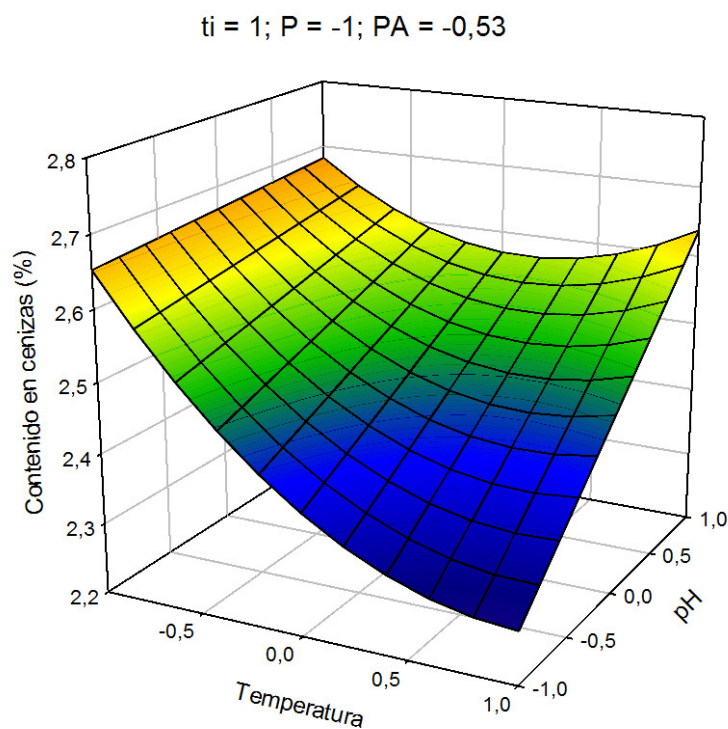


Figura VI.3.12. Variación de contenido en cenizas de las pastas de olivo blanqueadas con la mezcla de ácido peracético y peróxido de hidrógeno en una sola etapa, con el pH y la temperatura de operación manteniendo otras variables independientes en sus valores óptimos

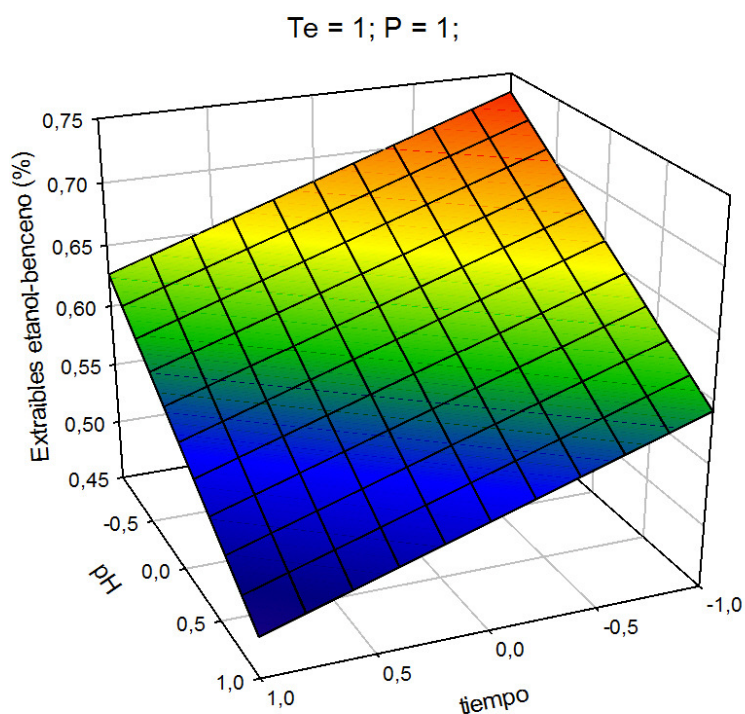


Figura VI.3.13. Variación de contenido en extraíbles etanol-benceno de las pastas de olivo blanqueadas con la mezcla de ácido peracético y peróxido de hidrógeno en una sola etapa, con el pH y el tiempo de operación manteniendo otras variables independientes en sus valores óptimos

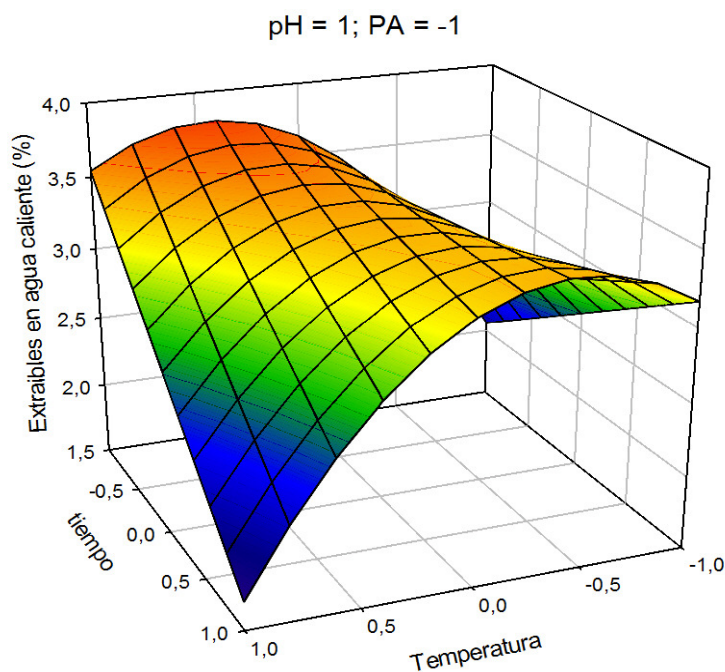


Figura VI.3.14. Variación de contenido en extraíbles en agua caliente de las pastas de olivo blanqueadas con la mezcla de ácido peracético y peróxido de hidrógeno en una sola etapa, con el pH y la temperatura de operación manteniendo otras variables independientes en sus valores óptimos

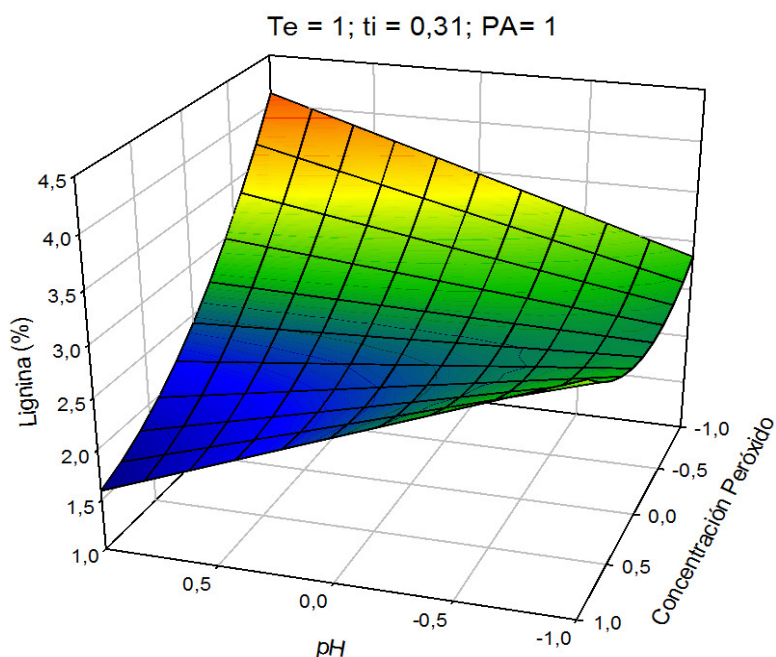


Figura VI.3.15. Variación de contenido en lignina de las pastas de olivo blanqueadas con la mezcla de ácido peracético y peróxido de hidrógeno en una sola etapa, con el pH y la concentración de peróxido, manteniendo otras variables independientes en sus valores óptimos

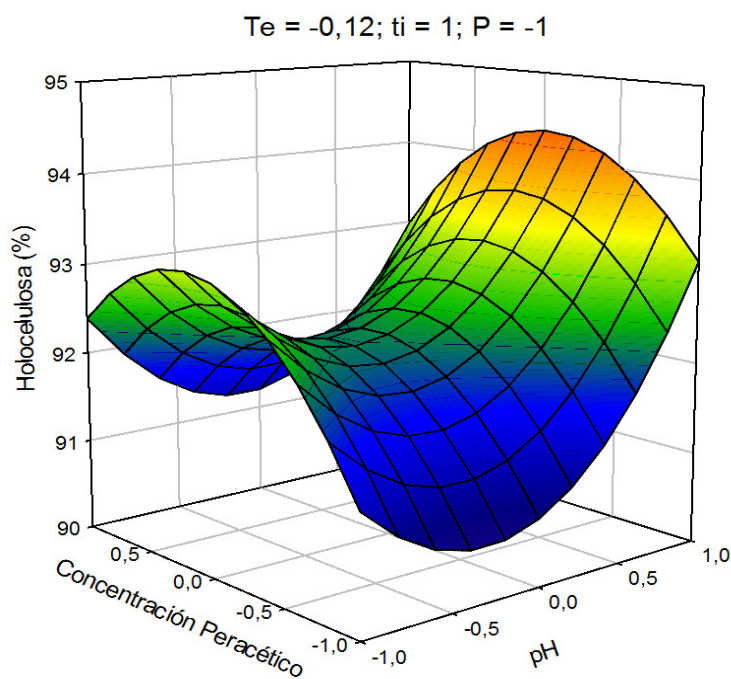


Figura VI.3.16. Variación de contenido en holocelulosa de las pastas de olivo blanqueadas con la mezcla de ácido peracético y peróxido de hidrógeno en una sola etapa, con el pH y la concentración de peracético, manteniendo otras variables independientes en sus valores óptimos

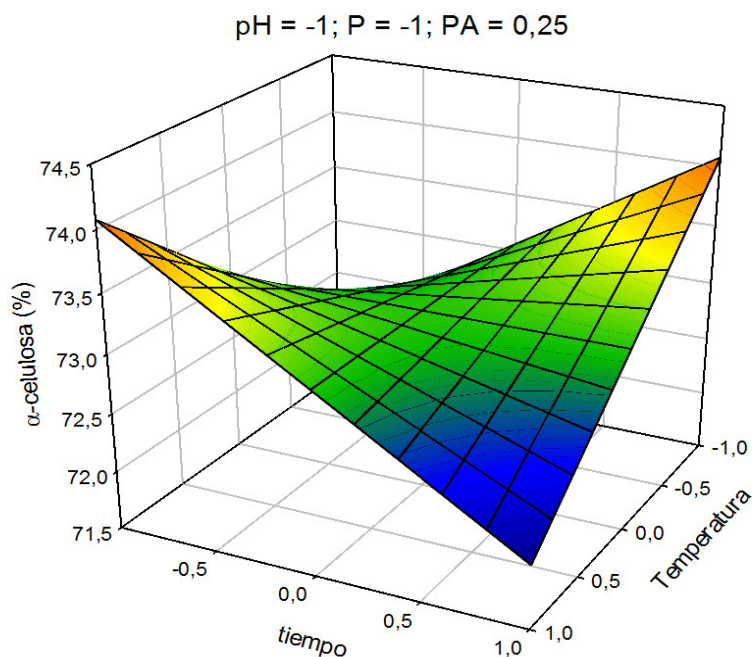


Figura VI.3.17. Variación de contenido en α -celulosa de las pastas de olivo blanqueadas con la mezcla de ácido peracético y peróxido de hidrógeno en una sola etapa, con el tiempo y la temperatura, manteniendo otras variables independientes en sus valores óptimos

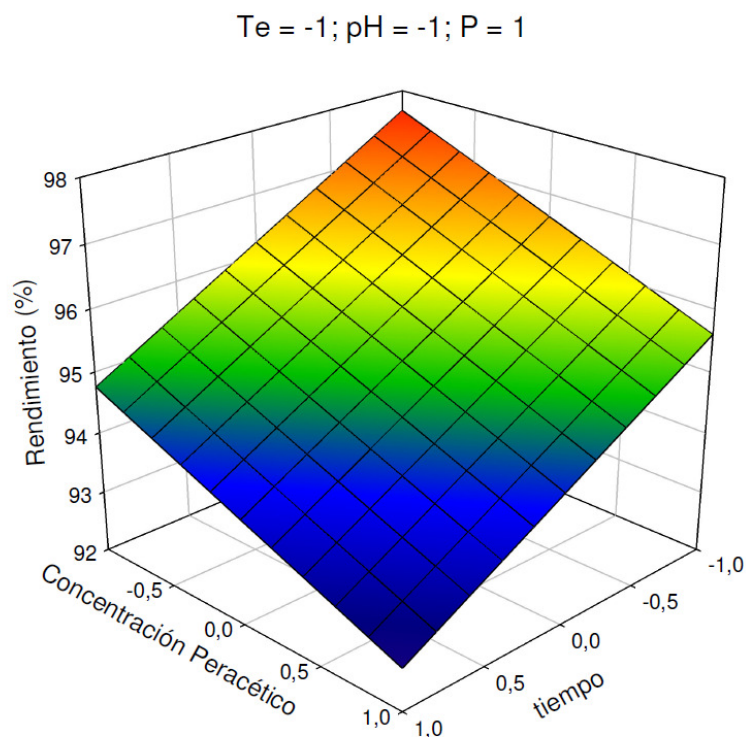


Figura VI.3.18. Variación de rendimiento de las pastas de olivo blanqueadas con la mezcla de ácido peracético y peróxido de hidrógeno en una sola etapa, con el tiempo y la concentración de peracético, manteniendo otras variables independientes en sus valores óptimos

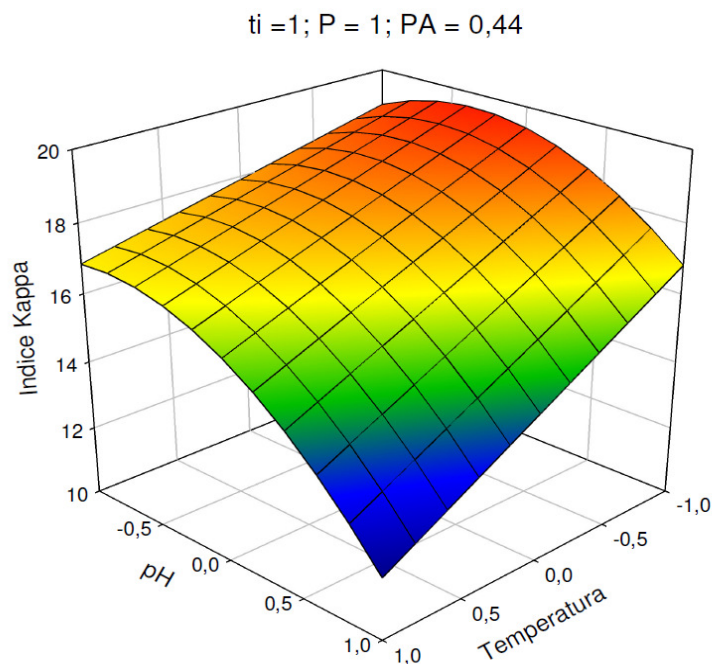


Figura VI.3.19 Variación del índice kappa de las pastas de olivo blanqueadas con la mezcla de ácido peracético y peróxido de hidrógeno en una sola etapa, con el pH y la temperatura, manteniendo otras variables independientes en sus valores óptimos

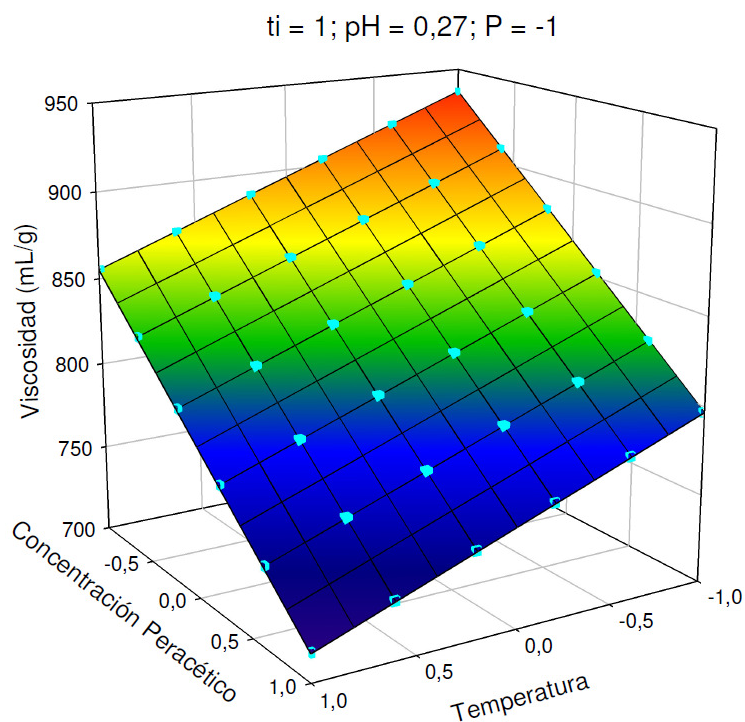


Figura VI.3.20. Variación de viscosidad de las pastas de olivo blanqueadas con la mezcla de ácido peracético y peróxido de hidrógeno en una sola etapa, con la temperatura y la concentración de peracético, manteniendo otras variables independientes en sus valores óptimos

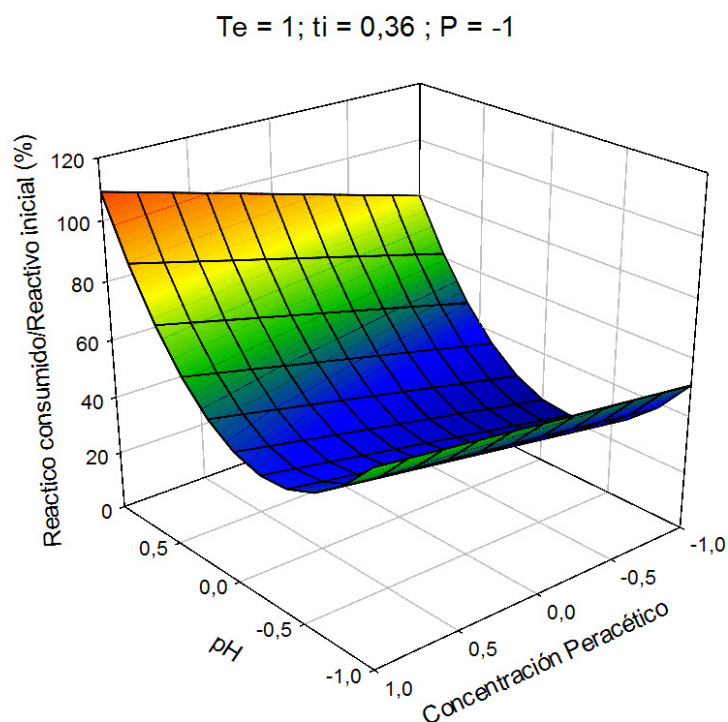


Figura VI.3.21. Variación de relación entre reactivo consumido y reactivo inicial en el blanqueo de las pastas de olivo con la mezcla de ácido peracético y peróxido de hidrógeno en una sola etapa, con el pH y la concentración de peracético, manteniendo otras variables independientes en sus valores óptimos

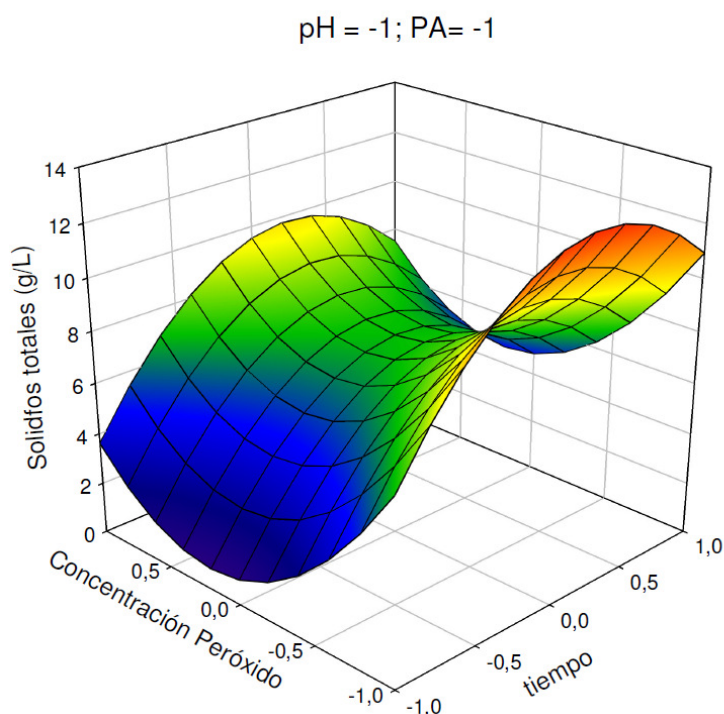


Figura VI.3.22. Variación de contenido en sólidos totales en el blanqueo de las pastas de olivo con la mezcla de ácido peracético y peróxido de hidrógeno en una sola etapa, con el tiempo y la concentración de peróxido, manteniendo otras variables independientes en sus valores óptimos

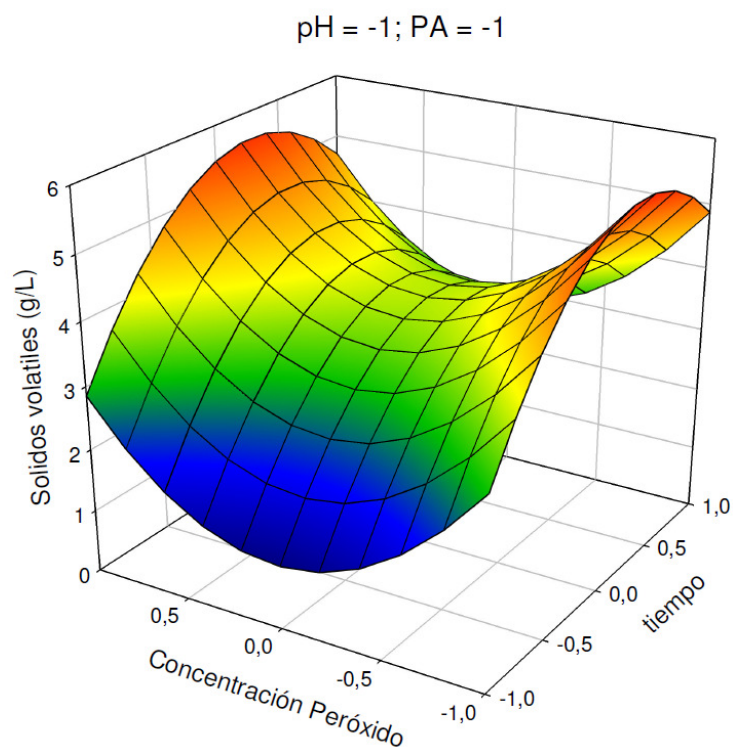


Figura VI.3.23. Variación de contenido en sólidos volátiles en el blanqueo de las pastas de olivo con la mezcla de ácido peracético y peróxido de hidrógeno en una sola etapa, con el tiempo y la concentración de peróxido, manteniendo otras variables independientes en sus valores óptimos

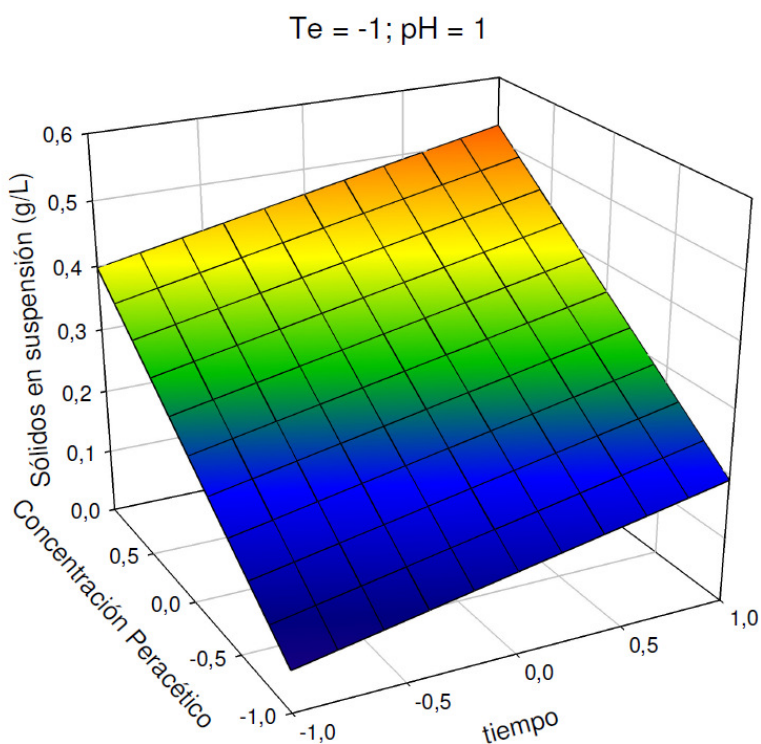


Figura VI.3.24. Variación de contenido en sólidos en suspensión en el blanqueo de las pastas de olivo blanqueadas con la mezcla de ácido peracético y peróxido de hidrógeno en una sola etapa, con el tiempo y la concentración de peracético, manteniendo otras variables independientes en sus valores óptimos

VI.3.1.2. Estudios de efecto de refinado sobre las propiedades de las pastas blanqueadas y de hojas de papel correspondientes

En este apartado se procede a los estudios de varios diseños que consideran la influencia del proceso de refinado sobre las pastas de podas de olivo blanqueadas con la mezcla de peróxido de hidrógeno y ácido peracético y propiedades de las hojas de papel correspondientes.

En todos los casos se utilizan las pastas blanqueadas con las mezclas de ácido peracético y peróxido de hidrógeno en una sola etapa, analizadas en el apartado anterior (VI.3.1.1.).

Con el fin de encontrar la influencia del proceso de refinado sobre las propiedades de pastas y de las hojas de papel correspondientes (grado de refino, blancura, índice de desgarro, índice de estallido, alargamiento, longitud de ruptura), se ha realizado 5 tipos de distintos diseños factoriales de experimentos sometiendo las pastas provenientes de los 27 experimentos realizados en los estudios de blanqueo de pastas de podas de olivo a la etanolamina con la mezcla de ácido peracético y peróxido de hidrógeno al tratamiento mecánico de 0, 500, 750 y/o 100 revoluciones PFI, tal y como se detalla en el apartado VI.3.

VI.3.1.2.1. Propiedades las pastas y de hojas de papel sin refino (Modelo 0)

Los valores considerados de las pastas refinadas a 0 PFI (**Modelo 0**), para las variables independientes de operación elegidas (temperatura, tiempo de proceso, pH y concentración de ácido peracético y peróxido de hidrógeno), y para los veintisiete experimentos que requiere el diseño factorial de experimentos seguido, se presentan en el apartado anterior VI.3.1.1. Estos valores corresponden a los valores normalizados que se presentan en la tabla VI.3.2.

Los resultados obtenidos para las variables que caracterizan a las pastas celulósicas obtenidas y a las hojas de papel correspondientes (grado de refino, índice de blancura, índice de desgarro, índice de estallido, alargamiento, longitud de ruptura) para el Modelo 0, se presentan en la tabla VI.3.7.

Los valores presentados en dichas tablas difieren en menos del 9% de sus valores medios, obtenidos en tres determinaciones distintas en otros tantos experimentos, en cada caso.

De modo similar que en el apartado anterior (VI.2.), con el objetivo de estudiar la influencia de las variables del proceso de blanqueo de pasta de podas de olivo a la etanolamina con la mezcla de peróxido de hidrógeno y ácido peracético en una sola etapa (temperatura, tiempo, pH, concentración de peróxido de hidrógeno y concentración de ácido peracético), sobre las variables que caracterizan a las pastas blanqueadas, se aplica el análisis de regresión múltiple tal como se ha explicado con anterioridad, considerando como variables independientes las cinco variables de operación de la tabla VI.3.1., esas mismas variables al cuadrado y sus

interacciones dos a dos, a la vez que se aplican los datos experimentales de las variables dependientes (que caracterizan a las pastas), de la tabla VI.3.7.

La selección de los términos estadísticamente significativos del modelo polinómico utilizado se desarrolla con el criterio de poseer un valor de F (de Snedecor) mayor de 4 y un nivel significación “p” asociado al t-Student, considerando que los intervalos de confianza al 95% para los coeficientes de cada variable o parámetro constante de los modelos, no incluyan al cero.

Al ajustar los datos experimentales a un modelo polinómico de segundo grado mediante un programa de regresión múltiple, para las distintas variables dependientes, las ecuaciones relacionadas con las propiedades de las pastas y de hojas de papel resultantes son las siguientes:

$$\text{SR} = 19.4167 + 0.5833X_{\text{Te}} + 0.5278X_{\text{ti}} + 0.3889X_{\text{pH}} + 0.3330X_{\text{P}} + 0.7500X_{\text{pH}^2} + 0.4063X_{\text{ti}X_{\text{P}}} + 0.6250X_{\text{ti}X_{\text{PA}}} + 0.6563X_{\text{pH}X_{\text{P}}} \quad 6.60.$$

$$\text{IB} = 61.1618 + 1.8771X_{\text{Te}} + 2.2350X_{\text{ti}} + 2.6647X_{\text{pH}} + 0.8435X_{\text{P}} + 2.2921X_{\text{PA}} + 4.7455X_{\text{pH}^2} - 1.1524X_{\text{PA}^2} - 0.6641X_{\text{ti}X_{\text{pH}}} + 0.9702X_{\text{ti}X_{\text{PA}}} + 0.9807X_{\text{pH}X_{\text{P}}} - 0.6721X_{\text{P}X_{\text{PA}}} \quad 6.61.$$

$$\text{LR} = 1.705.9230 + 43.5977X_{\text{ti}} + 89.7594X_{\text{pH}} + 47.5475X_{\text{P}} - 89.1922X_{\text{ti}^2} + 80.0770X_{\text{pH}^2} + 65.9337X_{\text{P}^2} - 41.9188X_{\text{Te}X_{\text{ti}}} - 29.2667X_{\text{ti}X_{\text{pH}}} + 41.5305X_{\text{pH}X_{\text{P}}} \quad 6.62.$$

$$\text{IE} = 1.0994 + 0.0564X_{\text{pH}} + 0.0308X_{\text{P}} - 0.0430X_{\text{ti}^2} + 0.0569X_{\text{pH}^2} + 0.0436X_{\text{P}^2} - 0.0234X_{\text{Te}X_{\text{ti}}} + 0.0202X_{\text{Te}X_{\text{pH}}} \quad 6.63.$$

$$\text{AL} = 1.4533 - 0.0614X_{\text{Te}} + 0.0906X_{\text{pH}} + 0.0250X_{\text{P}} + 0.0332X_{\text{PA}} + 0.0858X_{\text{Te}^2} - 0.0692X_{\text{ti}^2} + 0.0718X_{\text{pH}^2} - 0.0474X_{\text{Te}X_{\text{PA}}} + 0.0299X_{\text{ti}X_{\text{PA}}} + 0.0238X_{\text{pH}X_{\text{P}}} \quad 6.64.$$

$$\text{ID} = 1.8063 + 0.1288X_{\text{pH}} + 0.0528X_{\text{P}} + 0.0495X_{\text{PA}} - 0.0643X_{\text{ti}X_{\text{PA}}} \quad 6.65.$$

Donde SR representa el grado de refino ($^{\circ}\text{SR}$), IB la blancura de las hojas (%), ID el índice de desgarrar (mNm^2/g), (%), LR la longitud de ruptura (m), IE el índice de estallido (kN/g), AL el alargamiento (%), X_{Te} la temperatura normalizada, X_{ti} el tiempo de proceso normalizado, X_{pH} el pH normalizado, X_{P} la concentración de peróxido de hidrógeno normalizada, y X_{PA} la concentración de ácido peracético normalizada.

En la tabla VI.3.8., se presentan los valores de F de Snedecor, los mayores de p, los menores de t de Student, r múltiple y r cuadrado para las ecuaciones anteriores.

Los valores estimados mediante las ecuaciones anteriores reproducen los resultados experimentales de las distintas variables dependientes consideradas para las pastas, con errores menores del 3% para la blancura, del 5% para la longitud de ruptura, el alargamiento el índice de estallido, y el grado de refino, y del 9% para el índice de desgarrar. Algunos de esos resultados se puede observar en las figuras VI.3.25.-VI.3.28.

De forma semejante a los estudios anteriormente analizados, en la tabla VI.3.9., se determina los valores óptimos y los correspondientes valores requeridos para las variables independientes, encontrados al utilizar la programación no lineal múltiple, mediante el método de More y Toraldo señalado antes.

De la observación de esa tabla, junto con las ecuaciones anteriores y las figuras VI.3.29.-VI.3.34., que representan las variables dependientes relacionadas con las características de las pastas blanqueadas y de las hojas de papel obtenidas, en función de dos variables independientes, manteniendo las otras variables con sus valores óptimos, se deduce que para cada variable dependiente que caracteriza las pastas y las hojas de papel he de realizar el blanqueo bajo unas condiciones de operación particulares.

En la tabla VI.3.10., se muestran los valores de los porcentajes de desviaciones máximas respecto a sus valores óptimos calculados para las variables dependientes consideradas. De este modo se puede determinar qué variables independientes influyen en mayor o menor medida sobre las variables dependientes consideradas.

De la observación de la tabla anterior y de las figuras VI.3.29. a VI.3.34., podemos de forma general derivar, que el pH repercute en la mayor medida sobre los valores de blancura (12,08%) , índice de desgarró (12,26%), longitud de ruptura (13%), y alargamiento (12,23%); mientras que tiempo influye sobre el valor de índice de estallido (5,12%). Se observa además, que la temperatura es una de las variables más dominantes en caso alargamiento (12,09%). Las variables de mediana influencia son las concentraciones de agentes de blanqueo empleados.

De forma más detallada, para conseguir el mínimo grado de refino (17,24 °SR), conviene operar en tiempo corto (-1), con elevadas concentraciones de ácido peracético y peróxido de hidrógeno (1), en temperatura (-1) y pH bajos (-0,7) , de esta forma se favorece el proceso de elaboración de hojas de papel.

Para obtener los valores óptimos de blancura (75,28%), he de aplicar condiciones más energéticas, manteniendo los valores de operación en sus máximos (1). El pH y el tiempo de la operación son las variables independiente que presentan la mayor desviación respecto al valor óptimos, tal y como se puede observar en la figura VI.3.30.

En cuanto a las propiedades de resistencia de hojas de papel obtenidas para favorecer el conjunto de las propiedades físicas de las hojas de papel, sería factible trabajar con la temperatura baja (-1), lo que además supone un ahorro de energía.

De acuerdo con la tabla VI.3.9 y con la ecuación 6.65., el valor máximo de índice de desgarró (2,1 mNm²/g), se obtiene realizando el proceso de blanqueo en tiempo corto (-1) y con valores elevados (1) de otras variables independientes, excluyendo a temperatura, que en este caso,

como se puede observar en la tabla VI.3.10. y en la figura VI.3.31., no influye sobre esta variable dependiente

Para obtener el valor óptimo de longitud de ruptura (2039,64 m), he de operar en temperatura baja, tiempo medio (0,32), y elevados valores de otras variables independientes, con la excepción de concentración de ácido peracético, que en este caso no repercute sobre la variable dependiente analizada. En la figura VI.3.32., se puede estimar los cambios del valor de longitud de ruptura en función de pH y de concentración de peróxido, manteniendo otras variables en sus valores óptimos.

El valor óptimo de índice de estallido (1,14 kN/g), se obtiene trabajando en tiempo medio (0,27), y valores bajos de otras variables independientes consideradas, excluyendo a concentración de ácido peracético, que como se puede observar en la figura VI.3.33, no influye sobre esta variable dependiente.

En cuanto al alargamiento, el valor máximo (1,9%), como se puede observar en la gráfica VI.3.34., se alcance empleando el valor bajo de temperatura, medio de tiempo (0,22) y valores altos de otras variables independientes consideradas.

Tabla VI.3.7. Valores experimentales de las propiedades de las hojas de papel obtenidas a partir del blanqueo de las pastas de podas de olivo a la etanolamina con la mezcla de peróxido de hidrógeno y ácido peracético, refinadas a 0 revoluciones PFI (Modelo 0)

| Ensayo | Modelo 0 (Refino 0) | | | | | |
|--------|---------------------|-------|---------|------|------|------|
| | SR | IB | LR | IE | AL | ID |
| 1 | 24,00 | 75,37 | 2007,82 | 1,26 | 1,61 | 2,03 |
| 2 | 19,00 | 66,01 | 1704,43 | 1,16 | 1,51 | 1,96 |
| 3 | 21,00 | 64,29 | 1716,50 | 1,04 | 1,38 | 1,89 |
| 4 | 21,50 | 71,53 | 1737,88 | 1,06 | 1,46 | 1,62 |
| 5 | 21,50 | 68,77 | 1961,53 | 1,27 | 1,71 | 2,01 |
| 6 | 19,25 | 67,34 | 1786,48 | 1,22 | 1,46 | 1,92 |
| 7 | 18,50 | 61,14 | 1674,40 | 1,13 | 1,35 | 1,78 |
| 8 | 21,00 | 58,72 | 1664,18 | 1,08 | 1,35 | 1,45 |
| 9 | 20,50 | 65,72 | 1942,29 | 1,24 | 1,66 | 1,86 |
| 10 | 20,00 | 69,32 | 1836,84 | 1,18 | 1,81 | 1,97 |
| 11 | 20,50 | 65,77 | 1806,92 | 1,25 | 1,65 | 1,58 |
| 12 | 19,50 | 58,52 | 1769,84 | 1,08 | 1,43 | 1,63 |
| 13 | 19,75 | 67,57 | 1859,20 | 1,23 | 1,77 | 2,15 |
| 14 | 19,50 | 60,07 | 1702,92 | 1,14 | 1,54 | 1,65 |
| 15 | 18,00 | 56,76 | 1546,39 | 1,11 | 1,47 | 1,62 |
| 16 | 18,50 | 60,20 | 1496,64 | 1,07 | 1,56 | 1,78 |
| 17 | 20,00 | 64,38 | 1637,67 | 1,18 | 1,50 | 1,93 |
| 18 | 19,00 | 59,83 | 1697,74 | 1,07 | 1,55 | 1,77 |
| 19 | 19,50 | 62,65 | 1588,51 | 1,07 | 1,36 | 1,73 |
| 20 | 20,00 | 58,38 | 1634,55 | 1,05 | 1,38 | 1,94 |
| 21 | 21,50 | 67,74 | 1894,26 | 1,23 | 1,61 | 1,87 |
| 22 | 19,50 | 63,04 | 1667,34 | 1,08 | 1,42 | 1,75 |
| 23 | 19,50 | 61,57 | 1786,65 | 1,15 | 1,44 | 1,81 |
| 24 | 19,00 | 60,08 | 1746,66 | 1,14 | 1,48 | 1,80 |
| 25 | 19,25 | 60,42 | 1743,58 | 1,07 | 1,47 | 1,80 |
| 26 | 18,50 | 58,56 | 1758,53 | 1,07 | 1,48 | 1,67 |
| 27 | 20,00 | 62,28 | 1712,89 | 1,10 | 1,46 | 1,79 |

SR: Grado de refino (°SR), IB: Blancura (%), ID: Índice de desgarro (mNm²/g), (%), LR: Longitud de ruptura (m), IE: Índice de estallido (kN/g), AL: Alargamiento (%),

Tabla VI.3.8. Valores de parámetros estadísticos para las ecuaciones que relacionan las variables dependientes de las pastas blanqueadas con las variables de operación

| Variable dependiente | Parámetros estadísticos | | | | |
|----------------------|-------------------------|--------|----------------|---------|--------|
| | F de Snedecor | P < | T de Student > | R mult. | R2 |
| SR | 12,64 | 0,0272 | 2,4000 | 0,9214 | 0,8489 |
| IB | 50,51 | 0,0484 | 2,1500 | 0,9868 | 0,9737 |
| ID | 13,10 | 0,0351 | 2,2500 | 0,8393 | 0,7044 |
| LR | 15,49 | 0,0391 | 2,2300 | 0,9441 | 0,8913 |
| IE | 13,42 | 0,0557 | 2,0400 | 0,9120 | 0,8318 |
| AL | 17,98 | 0,0527 | 2,0900 | 0,9583 | 0,9183 |

Tabla VI.3.9. Valores de las variables de operación en el blanqueo de pastas de olivo a la etanolamina con la mezcla de ácido peracético y peróxido de hidrógeno en una sola etapa, para obtener valores óptimos para las variables dependientes relacionadas con las pastas blanqueadas (Modelo 0).

| Variable dependiente | Valor óptimo de la variable dependiente (máximo o mínimo*) | Valores normalizados de las variables independientes para obtener valores óptimos de las variables dependientes | | | | |
|----------------------|--|---|----------|----------|-------|----------|
| | | X_{Te} | X_{ti} | X_{pH} | X_P | X_{PA} |
| SR* | 17,24 | -1 | -1 | -0,7 | 1 | 1 |
| IB | 75,28 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| ID | 2,10 | | -1 | 1 | 1 | 1 |
| LR | 2039,64 | -1 | 0,32 | 1 | 1 | |
| IE | 1,14 | -1 | 0,27 | -1 | -1 | |
| AL | 1,90 | -1 | 0,22 | 1 | 1 | 1 |

Tabla VI.3.10. Valores de las variaciones máximas de las variables dependientes al cambiar una variable de operación manteniendo los restantes en sus valores óptimos, expresados como porcentaje de desviación respecto al óptimo

| Variable dependiente | Valores normalizados de las variables independientes para obtener las desviaciones máxima de las variables dependientes respecto al óptimo, al variar una variable de operación manteniendo las restantes en sus valores óptimos | | | | |
|----------------------|--|----------|----------|-------|----------|
| | X_{Te} | X_{ti} | X_{pH} | X_P | X_{PA} |
| SR | 6,77% | 18,08% | 12,52% | 1,44% | 0,00% |
| IB | 4,99% | 6,75% | 12,08% | 3,06% | 4,30% |
| ID | 0,00% | 6,12% | 12,26% | 5,02% | 4,71% |
| LR | 1,30% | 7,57% | 13,00% | 9,07% | 0,00% |
| IE | 4,68% | 6,12% | 2,33% | 1,61% | 0,00% |
| AL | 12,09% | 5,40% | 12,23% | 5,15% | 8,50% |

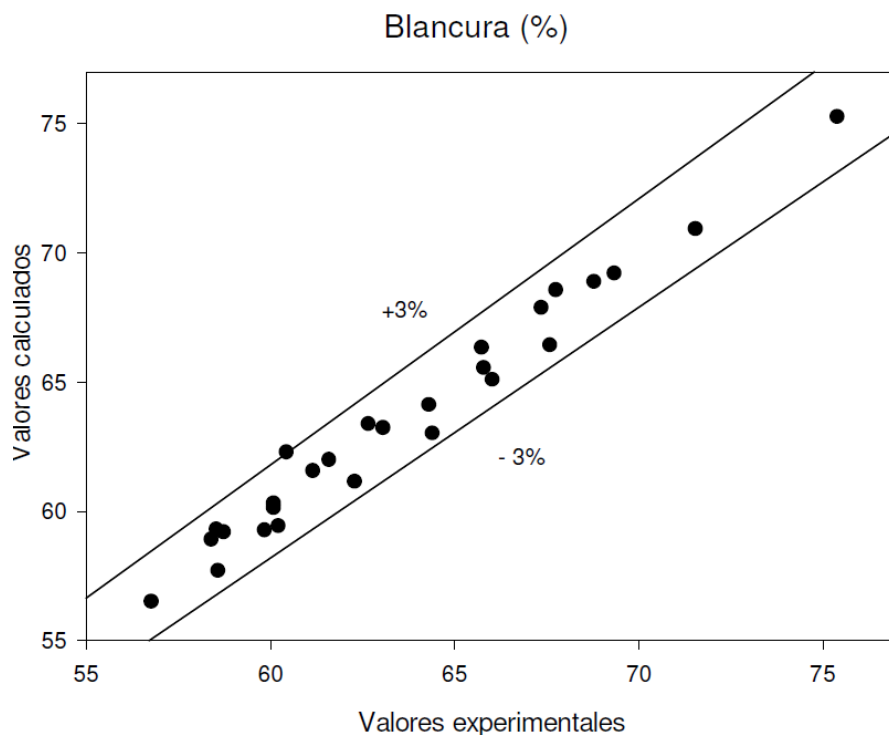


Figura VI.3.25. Blancura de las pastas de olivo blanqueadas con la mezcla de ácido peracético y peróxido de hidrógeno un una sola etapa calculados mediante la ecuación 6.61., frente a los valores experimentales

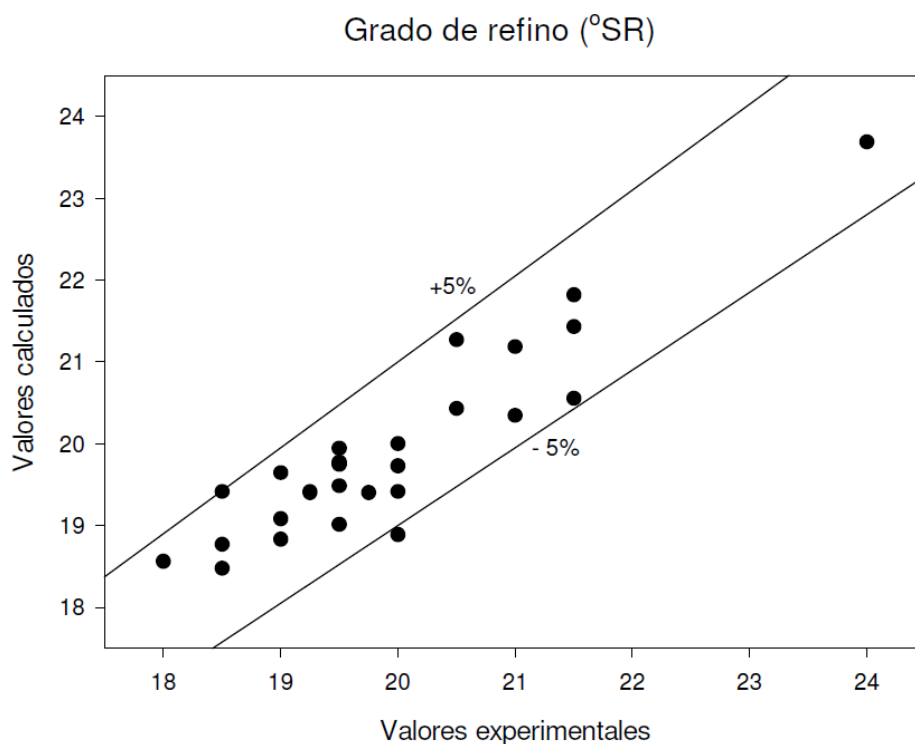


Figura VI.3.26. Grado de refino de las pastas de olivo blanqueadas con la mezcla de ácido peracético y peróxido de hidrógeno un una sola etapa calculados mediante la ecuación 6.60., frente a los valores experimentales

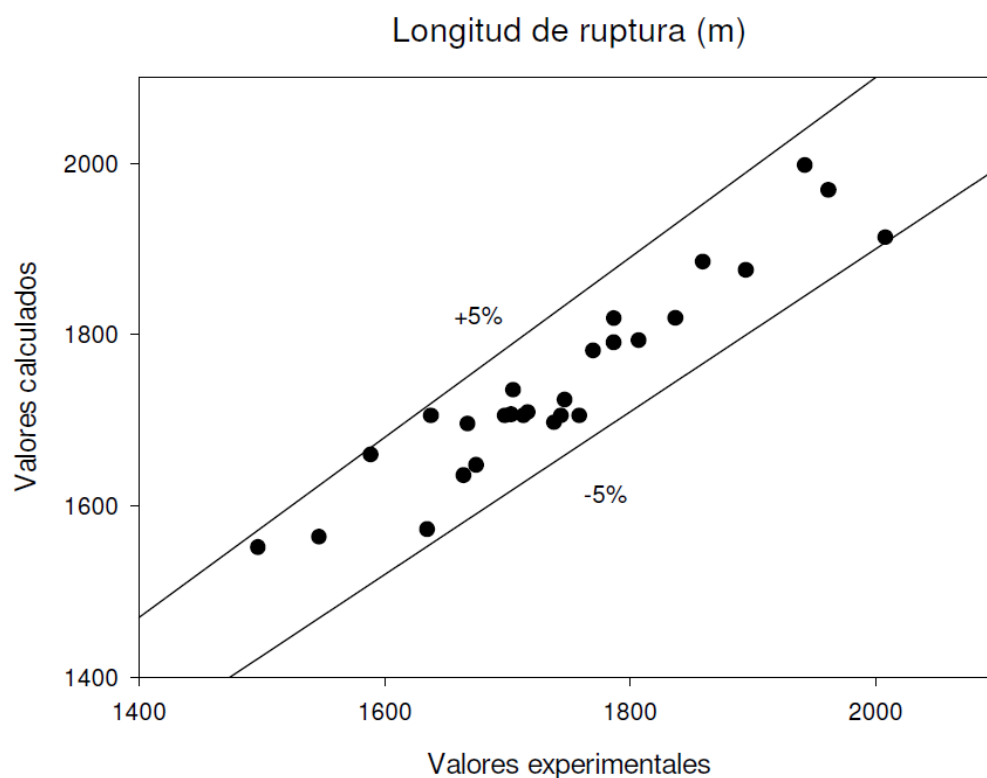


Figura VI.3.27. Longitud de ruptura de las pastas de olivo blanqueadas con la mezcla de ácido peracético y peróxido de hidrógeno un una sola etapa calculados mediante la ecuación 6.62..., frente a los valores experimentales

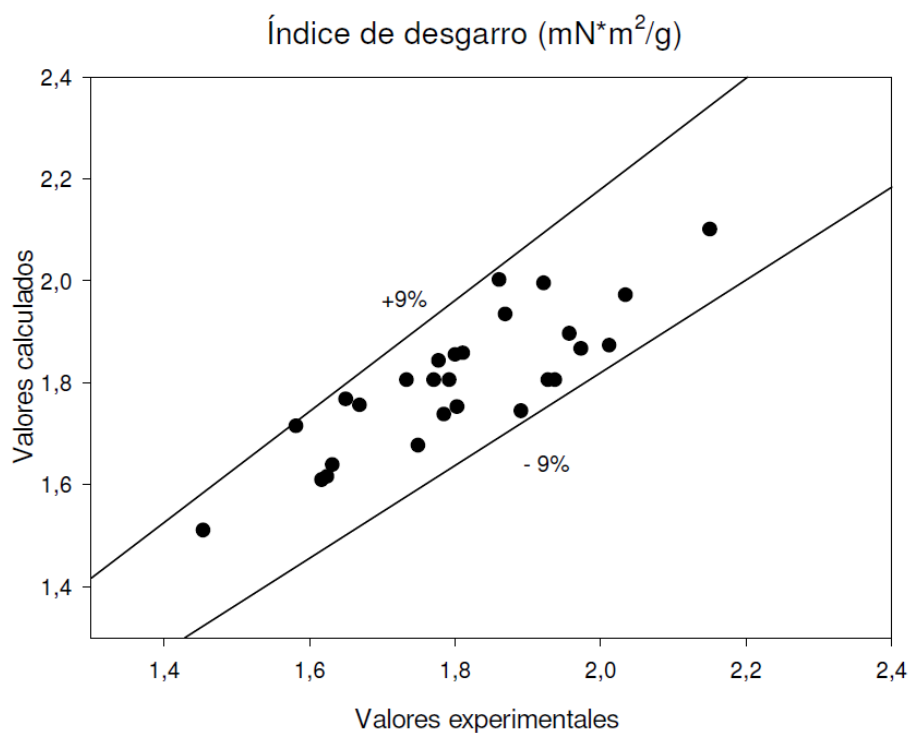


Figura VI.3.28. Índice de desgarrar de las pastas de olivo blanqueadas con la mezcla de ácido peracético y peróxido de hidrógeno un una sola etapa calculados mediante la ecuación 6.62..., frente a los valores experimentales

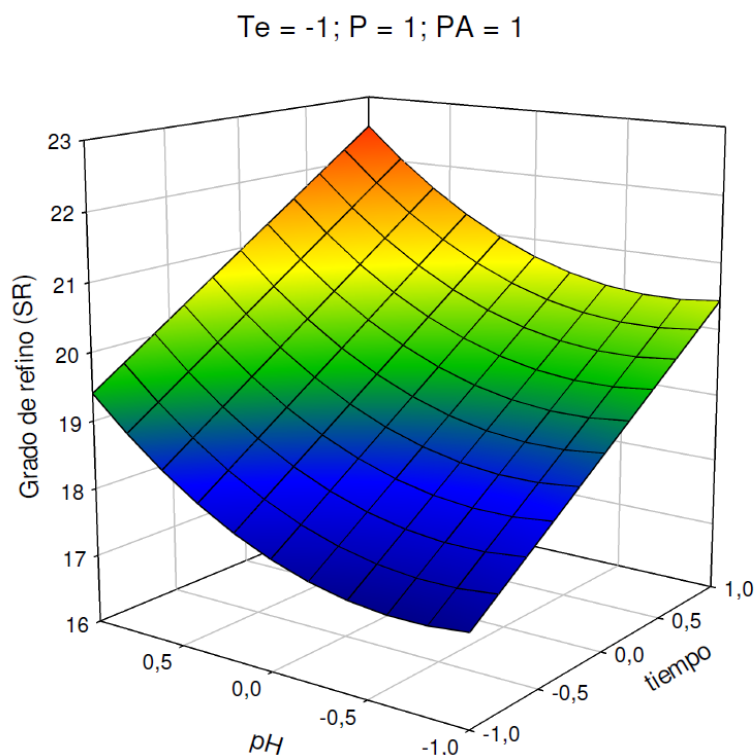


Figura VI.3.29. Variación de grado de refino de las pastas de olivo blanqueadas con la mezcla de ácido peracético y peróxido de hidrógeno en una sola etapa, con el pH y el tiempo de operación manteniendo otras variables independientes en sus valores óptimos

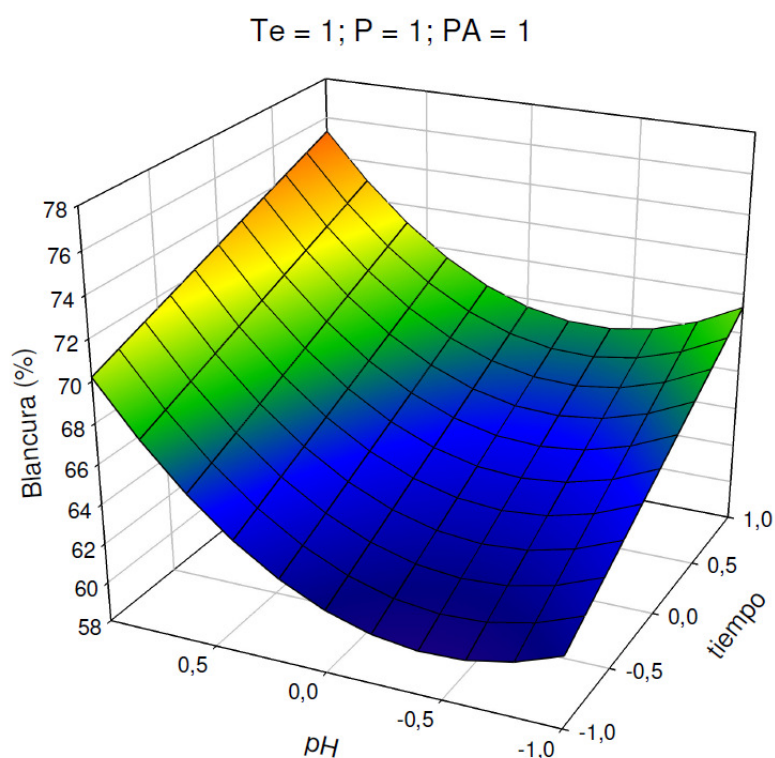


Figura VI.3.30. Variación de blancura de las pastas de olivo blanqueadas con la mezcla de ácido peracético y peróxido de hidrógeno en una sola etapa, con el pH y el tiempo de operación manteniendo otras variables independientes en sus valores óptimos

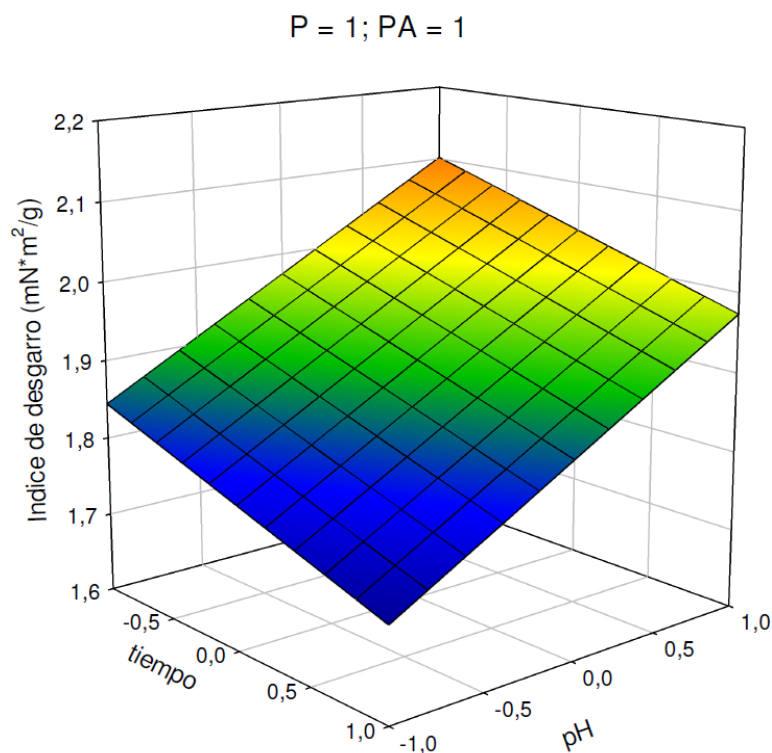


Figura VI.3.31. Variación de índice de desgarro de las hojas de papel obtenidas a partir de pastas de olivo blanqueadas con la mezcla de ácido peracético y peróxido de hidrógeno en una sola etapa, con el pH y el tiempo de operación manteniendo otras variables independientes en sus valores óptimos

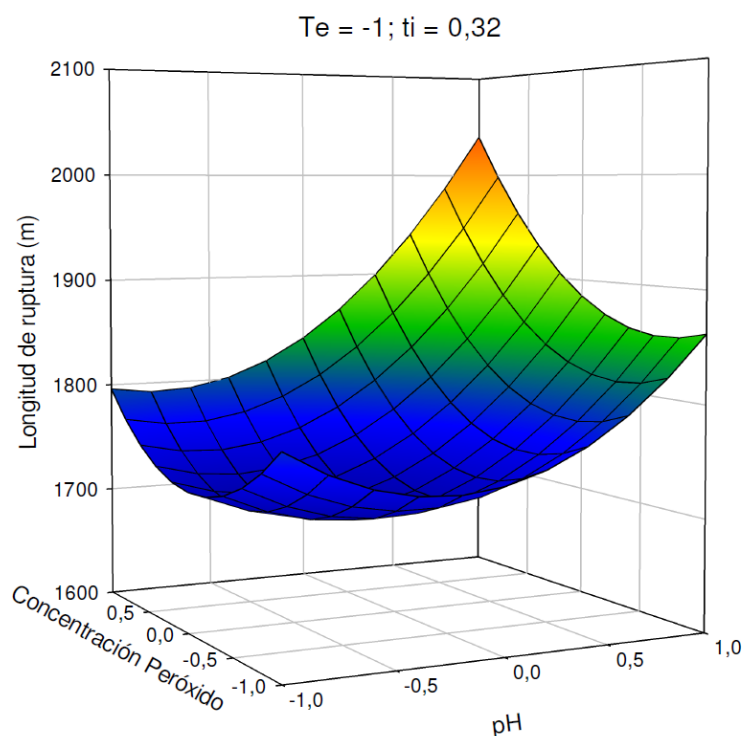


Figura VI.3.32. Variación de longitud de ruptura de las hojas de papel obtenidas a partir de pastas de olivo blanqueadas con la mezcla de ácido peracético y peróxido de hidrógeno en una sola etapa, con el pH y el tiempo de operación manteniendo otras variables independientes en sus valores óptimos

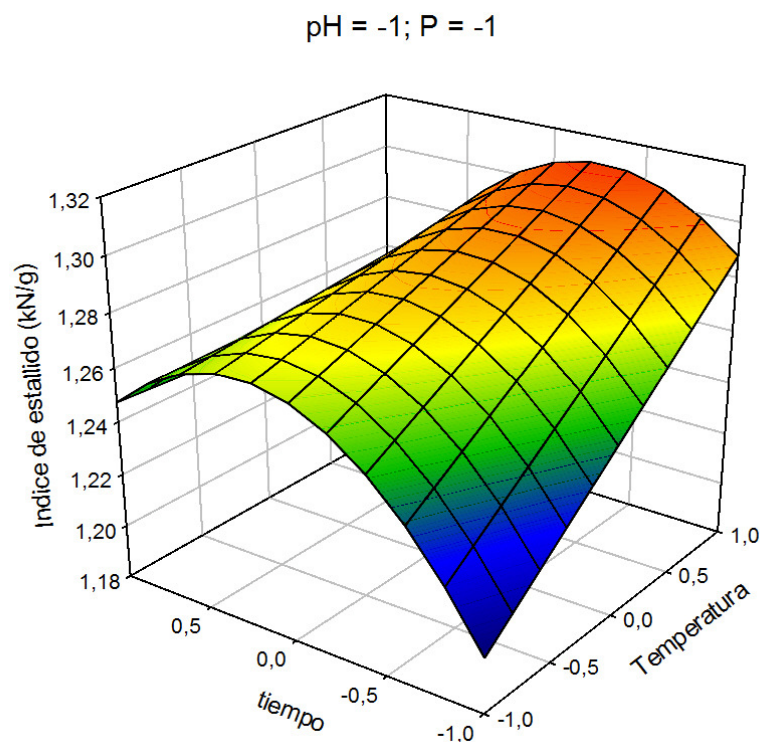


Figura VI.3.33. Variación de índice de estallido de las hojas de papel obtenidas a partir de pastas de olivo blanqueadas con la mezcla de ácido peracético y peróxido de hidrógeno en una sola etapa, con la temperatura y el tiempo de operación manteniendo otras variables independientes en sus valores óptimos

$$t_i = 0.22; P = 1; PA = 1$$

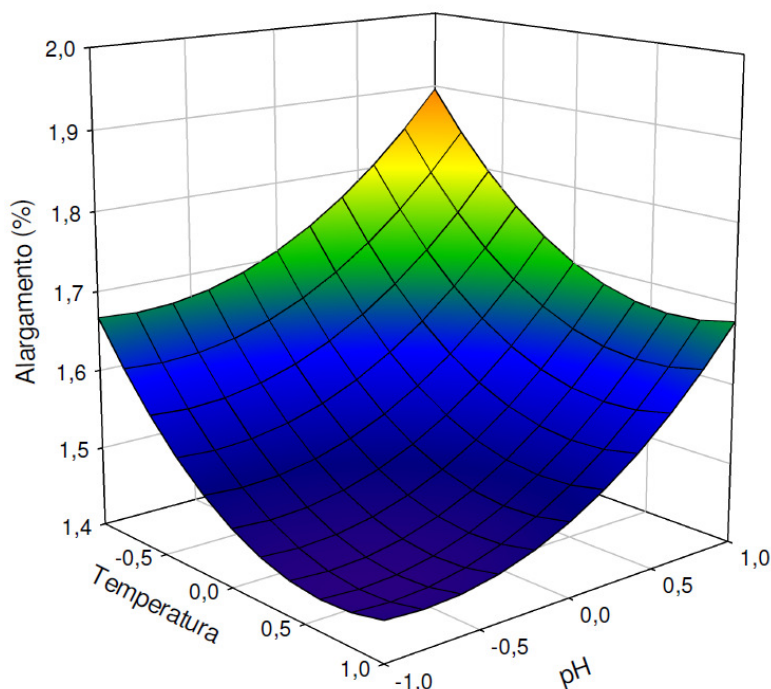


Figura VI.3.34. Variación de alargamiento de las hojas de papel obtenidas a partir de pastas de olivo blanqueadas con la mezcla de ácido peracético y peróxido de hidrógeno en una sola etapa, con la temperatura y el pH de operación manteniendo otras variables independientes en sus valores óptimos

VI. 3.1.2.1.1. Condiciones de operación más favorables

Con el objetivo de proporcionar una propuesta tendente a obtener las condiciones de operación aptas para proporcionar las pastas blanqueadas sin refinado, así como las hojas de papel correspondientes, con buenas propiedades (rendimiento, índice kappa, viscosidad, grado de refino, blancura, equivalente de consumo de reactivo de blanqueo, contenidos en: cenizas, extraíbles etanol-benceno, extraíbles en agua caliente, lignina, holocelulosa y α -celulosa, grado de refino, blancura, índice de desgarro, índice de estallido, alargamiento, longitud de ruptura), respetando a la vez el medioambiente y ahorrando los costes del proceso, se procede de forma similar a lo indicado en los párrafos precedentes

Atendiendo a la conjunción de la tabla VI.3.5. y VI.3.6., del apartado VI.3.1., y de las tablas VI.3.9. y VI.3.10., y del conjunto de las figuras analizadas, pueden proponerse varias alternativas para los valores de las variables de operación, de manera que se obtengan pastas y hojas de papel con características no muy alejadas de sus valores óptimos, y al mismo tiempo se reduzca el consumo de energía, reactivos y capital inmovilizado para las instalaciones industriales, al operar con valores de temperatura, tiempo, pH y concentraciones de peróxido de hidrógeno y peracético menores que los máximos considerados:

- A)** Valores de la temperatura medio-bajos (-0,34), del tiempo altos (1), del pH altos (1), de la concentración de peróxido altos (1), y de la de concentración de peracético altos (1)
- B)** Valores de la temperatura bajos (-0,91), del tiempo medios (0,01), del pH altos (1), de la concentración de peróxido bajos (-1), y de la de concentración de peracético altos (1)
- C)** Valores de la temperatura altos (0,77), del tiempo altos (1), del pH altos (1), de la concentración de peróxido altos (1), y de la de concentración de peracético medios (0,13)
- D)** Valores de la temperatura altos (1), del tiempo bajos (-1), del pH bajos (-1), de la concentración de peróxido medio – altos (0,23), y de la de concentración de peracético bajos (-0,94)

Al simular, con los supuestos arriba señalados, el proceso de blanqueo mediante la aplicación de las ecuaciones 6.45. a 6.64., vinculados a cada caso considerado, se encuentran los valores correspondientes de las variables dependientes relacionadas con las pastas y con las hojas de papel obtenidas de ellas, que se presentan en la tabla VI.3.11. En dicha tabla también se encuentran las desviaciones porcentuales de las variables dependientes respecto a sus valores óptimos.

De acuerdo con la tabla VI.3.6., del apartado VI.3.1., y de las tablas , VI.3.10., y VI.3.11., se puede observar que trabajar bajo las condiciones anteriores supone:

CASO A: Buenos resultados de los valores de resistencia de las hojas que difieren menos de un 10% de sus valores óptimos. La blancura (72,76%) y el rendimiento (93,11%) se desvían en menos de un 3 y 5% de sus valores óptimos, respectivamente. A la vez se obtiene las pastas con un elevado contenido en α - celulosa (71,82%) y holocelulosa (92,93%), y bajo en extraíbles etanol – benceno (0,51%), cenizas (2,82%) y lignina (2,41%). Operar en estas condiciones supone un ahorro de consumo de reactivos, puesto que el valor de relación entre reactivo consumido y reactivo inicial (96,44%), se desvía en menos de un 12% de su valor óptimo.

CASO B: Se obtiene mejores resultados de los valores de resistencia de las hojas de papel que en el caso señalado anteriormente: alargamiento (1,77%), longitud de ruptura (1856,57 m), índice de estallido (1,21 kN/g), índice de desgarró (1,93 mNm²/g). Esos valores difieren en menos de un 9% de sus valores óptimos. Se reduce la concentración de peróxido, el tiempo y la temperatura lo que supone obtener pasta con menor grado de blancura (67,07%) que, aún así se desvía de su valor óptimo en menos de un 11%. Se obtiene las pastas con un alto rendimiento (95,02%) y elevada viscosidad (819,41 mL/g), que se desvían en menos de un 3 y 13% de sus valores óptimos. El valor del grado de refino (19,19 °SR), se desvía en menos de un 11% de su valor óptimo, facilitando el proceso de elaboración de las hojas de papel. Las pastas presentan aceptables características químicas, especialmente para los valores del contenido en α - y holocelulosa que se desvían en menos de un 4% de sus valores óptimos, en ambos casos.

CASO C: Se obtiene hojas de papel con elevados valores de propiedades físicas, especialmente para el caso del índice de desgarró (1,99 mNm²/g) y de la longitud de ruptura (1923,68 m), cuyos valores se desvían en menos de un 6 % de sus valores óptimos, en ambos casos. Este caso proporciona los mejores valores de la blancura (73,73%) y de índice kappa (12,48), que se desvían en un 2 y 6% de sus valores óptimos. Las pastas se caracterizan por buenos valores del rendimiento (93,56%) y de la viscosidad (749,13 mL/g), que se desvían en menos de un 4 y 20% de sus valores óptimos, respectivamente.

CASO D: Se obtiene bajos contenidos en sólidos en suspensión (0,17 g/L), totales (0,90 g/L) y volátiles (1,10 g/L) en la lejía del blanqueo, lo que supone la reducción de la contaminación medioambiental. Además se trabaja con los valores bajos de la concentración de peracético, tiempo y pH, lo que supone un ahorro de costes de energía. El valor de la viscosidad (868, 67 mL/g) se desvía en menos de un 7% de su valor más deseado. Sin embargo, comparándolo con los casos anteriores, las pastas obtenidas son menos blancas (60,07%) y proporcionan las hojas de papel con peores valores de alargamiento, longitud de ruptura, índice de estallido e índice de desgarró.

Tabla VI.3.11. Valores de las variables dependientes consideradas en el blanqueo de las pastas y sus desviaciones respecto a los valores óptimos, al operar bajo las condiciones de operación que se especifican

| Variable dependiente | | Valor de la variable dependiente y desviación respecto a su valor óptimo | | | |
|----------------------|------------|--|---------|---------|---------|
| | | Caso a | Caso b | Caso c | Caso d |
| Holo | Valor | 92,93 | 90,97 | 93,54 | 89,66 |
| | Desviación | 1,49 | 3,57 | 0,84 | 4,96 |
| α -cel | Valor | 71,82 | 71,55 | 72,13 | 71,16 |
| | Desviación | 3,04 | 3,41 | 2,63 | 3,94 |
| Llg | Valor | 2,41 | 3,96 | 4,02 | 4,94 |
| | Desviación | 51,28 | 148,78 | 152,50 | 210,18 |
| CZ | Valor | 2,82 | 2,83 | 2,77 | 2,49 |
| | Desviación | 23,90 | 24,61 | 21,88 | 9,67 |
| EAB | Valor | 0,51 | 0,58 | 0,49 | 0,72 |
| | Desviación | 5,79 | 19,59 | 1,00 | 48,89 |
| EAC | Valor | 3,77 | 3,15 | 2,40 | 4,35 |
| | Desviación | 122,82 | 85,96 | 41,91 | 156,85 |
| VIS | Valor | 743,36 | 819,41 | 749,13 | 868,67 |
| | Desviación | 20,62 | 12,50 | 20,00 | 7,23 |
| IK | Valor | 16,31 | 21,98 | 12,48 | 22,71 |
| | Desviación | 38,51 | 86,64 | 5,95 | 92,87 |
| SR | Valor | 22,90 | 19,10 | 23,01 | 20,26 |
| | Desviación | 32,83 | 10,76 | 33,44 | 17,47 |
| IB | Valor | 72,76 | 67,07 | 73,73 | 60,07 |
| | Desviación | 3,35 | 10,91 | 2,06 | 20,21 |
| R | Valor | 93,11 | 95,02 | 93,56 | 95,07 |
| | Desviación | 4,67 | 2,72 | 4,21 | 2,66 |
| ErcRi | Valor | 96,44 | 83,04 | 93,08 | 44,66 |
| | Desviación | 11,76 | 24,02 | 14,83 | 59,14 |
| Ss | Valor | 0,56 | 0,47 | 0,47 | 0,17 |
| | Desviación | 756,67 | 624,83 | 617,88 | 169,22 |
| St | Valor | 25,54 | 24,29 | 19,85 | 0,90 |
| | Desviación | 3017,87 | 2865,44 | 2323,21 | 9,99 |
| Sv | Valor | 10,89 | 11,54 | 9,25 | 1,10 |
| | Desviación | 979,77 | 1043,89 | 817,58 | 9,48 |
| AI | Valor | 1,71 | 1,77 | 1,60 | 1,43 |
| | Desviación | 10,00 | 6,45 | 15,47 | 24,48 |
| LR | Valor | 1970,33 | 1856,57 | 1923,68 | 1580,84 |
| | Desviación | 3,40 | 8,98 | 5,69 | 22,49 |
| IE | Valor | 1,25 | 1,21 | 1,24 | 1,07 |
| | Desviación | 9,60 | 6,38 | 9,29 | 5,88 |
| ID | Valor | 1,97 | 1,93 | 1,99 | 1,58 |
| | Desviación | 6,12 | 8,35 | 5,51 | 24,71 |

Caso a: temperatura = 64,8°C; tiempo = 150 min.; pH = 11; concentración de peróxido = 4%; concentración de peracético = 6%

Caso b: temperatura = 56,3°C; tiempo = 95,3min.; pH = 11; concentración de peróxido = 1%; concentración de peracético = 6%

Caso c: temperatura = 81,5°C; tiempo = 150min.; pH = 11; concentración de peróxido = 4%; concentración de peracético = 4,26%

Caso d: temperatura = 85°C; tiempo = 30min.; pH = 9; concentración de peróxido = 2,84%; concentración de peracético = 2,12%

VI.3.1.2.2. Propiedades las pastas y de hojas de papel refinadas a 500 revoluciones PFI (Modelo I)

Los valores considerados de las pastas refinadas a 500 revoluciones PFI, para las variables independientes de operación elegidas (temperatura, tiempo de proceso, pH y concentración de ácido peracético y peróxido de hidrógeno), y para los veintisiete experimentos que requiere el diseño factorial de experimentos seguido, se presentan en el apartado anterior VI.3.1.1., en la tabla VI.3.1. Estos valores corresponden a los valores normalizados que se presentan en la tabla VI.3.2.

Los resultados obtenidos para las variables que caracterizan a las pastas celulósicas obtenidas y a las hojas de papel correspondientes (grado de refino, índice de blancura, índice de desgarró, índice de estallido, alargamiento, longitud de ruptura) se presentan en la tabla VI.3.12.

Los valores presentados en dichas tablas difieren en menos del 6% de sus valores medios, obtenidos en tres determinaciones distintas en otros tantos experimentos, en cada caso.

Se actúa de forma indicada en los apartados anteriores (VI.2., VI.3.1.1., VI.3.1.2.1.), con el fin de obtener ecuaciones que relacionan las variables dependientes con las de operación.

La selección de los términos estadísticamente significativos del modelo polinómico utilizado se desarrolla con el criterio de poseer un valor de F (de Snedecor) mayor de 4 y un nivel significación “p” asociado al t-Student, considerando que los intervalos de confianza al 95% para los coeficientes de cada variable o parámetro constante de los modelos, no incluyan al cero.

Al ajustar los datos experimentales a un modelo polinómico de segundo grado mediante un programa de regresión múltiple, para las distintas variables dependientes, las ecuaciones relacionadas con las propiedades de las pastas y de hojas de papel resultantes son las siguientes:

$$\text{SR} = 35.5852 + 0.8611X_P - 1.1333X_{Ti}^2 + 1.7417X_{pH}^2 + 0.4844X_{Te}X_P + 0.6094X_{Ti}X_P - 0.7031X_{pH}X_{PA} \quad 6.66.$$

$$\text{IB} = 59.9467 + 1.7667X_{Te} + 2.2927X_{Ti} + 2.6782X_{pH} + 0.6249X_P + 2.3462X_{PA} + 3.7599X_{pH}^2 - 0.7432X_{Ti}X_{pH} + 0.9964X_{Ti}X_{PA} + 0.9154X_{pH}X_P - 0.7013X_PX_{PA} \quad 6.67.$$

$$\text{LR} = 3.277.5850 + 78.0572X_P - 169.8227X_{Te}^2 + 207.1081X_{PA}^2 - 77.4633X_{Te}X_{Ti} + 69.4434X_{Te}X_P - 107.2928X_{Te}X_{PA} + 90.7169X_{Ti}X_P - 129.8404X_{pH}X_{PA} \quad 6.68.$$

$$\text{IE} = 2.2659 + 0.0837X_P - 0.1845X_{Te}^2 + 0.2150X_{pH}^2 - 0.0719X_{Te}X_{Ti} - 0.0466X_{Te}X_{PA} + 0.0629X_{Ti}X_P - 0.0859X_{pH}X_{PA} \quad 6.69.$$

$$\text{AL} = 3.1595 - 0.1197X_{Ti} + 0.0903X_P - 0.3678X_{Te}^2 - 0.2911X_{Ti}^2 + 0.3071X_{pH}^2 + 0.2599X_{PA}^2 - 0.1462X_{Te}X_{Ti} + 0.0539X_{Te}X_{pH} - 0.1228X_{Te}X_{PA} + 0.0782X_{Ti}X_P - 0.1018X_{pH}X_{PA} \quad 6.70.$$

$$\text{ID} = 3.9247 - 0.3237X_{Te}^2 - 0.3487X_{Ti}^2 + 0.3051X_{pH}^2 + 0.0742X_{Te}X_P - 0.1482X_{Te}X_{PA} + 0.0880X_{Ti}X_P - 0.0906X_{pH}X_{PA} - 0.0873X_PX_{PA} \quad 6.71.$$

Donde SR representa el grado de refino (°SR), IB la blancura de las hojas (%), ID el índice de desgarró (mNm²/g), LR la longitud de ruptura (m), IE el índice de estallido (kN/g), AL el

alargamiento (%), X_{Te} la Temperatura normalizada, X_{ti} el tiempo de proceso normalizado, X_{pH} el pH normalizado, X_P la concentración de peróxido de hidrógeno normalizada, y X_{PA} la concentración de ácido peracético normalizada.

En la tabla VI.3.13, se presentan los valores de F de Snedecor, los mayores de p, los menores de t de Student, r múltiple y r cuadrado para las ecuaciones anteriores.

Los valores estimados mediante las ecuaciones anteriores, en la mayoría de los casos, reproducen los resultados experimentales de las distintas variables dependientes consideradas para las pastas, con errores menores del 4% para el grado de refino, del 5% para la el alargamiento, la blancura, y el índice de desgarró, del 6% para la longitud de ruptura, del 9% para el índice de estallido. Esos resultados se puede observar en las figuras VI.3.35.-VI.3.38.

De forma semejante a los estudios anteriormente analizados, en la tabla VI.3.14., se determina los valores óptimos y los correspondientes valores requeridos para las variables independientes, encontrados al utilizar la programación no lineal múltiple, mediante el método de More y Toraldo señalado antes.

En la tabla VI.3.15., se muestran los valores de los porcentajes de desviaciones máximas respecto a sus valores óptimos calculados para las variables dependientes consideradas. De este modo se puede determinar qué variables independientes influyen en mayor o menor medida sobre las variables dependientes consideradas.

De la observación de la tabla anterior, podemos de forma general derivar, que la temperatura es la variable que más repercute sobre los valores del alargamiento (14,31%), índice de desgarró (13,13%) e índice de estallido (11,79%), el pH sobre la blancura (11,12%), y la concentración de peracético sobre la longitud de ruptura (10,70%). Estos resultados se puede observar en las figuras VI.3.39 a VI.3.44.

De forma más detallada, si el objetivo de blanqueo de pastas es facilitar el proceso de producción de hojas de papel, y conseguir el mínimo grado de refino (32,42 °SR), hay que trabajar con valores altos (1) de temperatura y tiempo, valores medios de pH (-0,2), y bajos de concentraciones de agentes de blanqueo empleados (-1). Para obtener los valores óptimos de blancura (73,88%), he de aplicar condiciones más energéticas, manteniendo los valores de operación en sus máximos (1). El pH (11,12%) y el tiempo (6,89%) de operación son las variables independiente que presentan la mayor desviación respecto al valor óptimos, tal y como se puede observar en la figura VI.3.40.

En cuanto a las propiedades de resistencia de hojas de papel obtenidas, para favorecer el conjunto de las propiedades físicas analizadas, de acuerdo con la tabla VI.3.9 y con las ecuaciones 6.68. a 6.71, conviene trabajar con los valores altos de la concertación de peróxido y peracético (1), y con el pH bajo en todos los casos considerados. La rebaja de la

concentración de peróxido de hidrógeno supone menores variaciones de los valores de las propiedades físicas de hojas de papel, comparándolo con el ácido peracético, tal y como se puede observar en la tabla VI.3.15.

Además de las condiciones anteriormente indicadas, El valor máximo de índice de desgarro (4,45 mNm²/g), se obtiene realizando el proceso de blanqueo en tiempo medio (-0,13) y temperatura medio baja (-0,34). Para obtener el valor óptimo de longitud de ruptura (3802.88 m), he de operar en temperatura medio baja (-0,34) y tiempo alto (1). En la figura VI.3.41., se puede estimar los cambios del valor de longitud de ruptura en función de temperatura de operación y de concentración de peracético, manteniendo otras variables en sus valores óptimos. El valor óptimo de índice de estallido (2,73 kN/g), se obtiene trabajando en tiempo alto (1), y temperatura medio baja (-0,32). En cuanto al alargamiento, el valor máximo (3,94%), se alcance empleando el valor medio bajo (-0,24) de temperatura, y medio de tiempo (-0,01).

Tabla VI.3.12. Valores experimentales de las propiedades de las pastas y de hojas de papel obtenidas a partir del blanqueo de las pastas de podas de olivo a la etanolamina con la mezcla de peróxido de hidrógeno y ácido peracético, refinadas a 500 revoluciones PFI (Modelo I)

| Ensayo | Modelo I (Refino 500) | | | | | |
|--------|-----------------------|-------|---------|------|------|------|
| | SR | IB | LR | IE | AL | ID |
| 1 | 37,75 | 73,80 | 3198,39 | 2,19 | 2,79 | 3,22 |
| 2 | 35,00 | 65,07 | 3224,42 | 2,15 | 2,87 | 3,45 |
| 3 | 37,25 | 62,59 | 3475,76 | 2,34 | 2,98 | 3,99 |
| 4 | 35,50 | 70,73 | 3070,02 | 2,13 | 2,53 | 3,39 |
| 5 | 39,00 | 67,18 | 3788,05 | 2,59 | 3,67 | 3,86 |
| 6 | 34,75 | 66,58 | 3161,38 | 2,23 | 3,16 | 3,30 |
| 7 | 36,50 | 59,42 | 3495,56 | 2,42 | 3,24 | 3,57 |
| 8 | 35,50 | 57,24 | 3429,54 | 2,34 | 3,20 | 3,73 |
| 9 | 37,00 | 64,25 | 3322,60 | 2,46 | 3,18 | 3,56 |
| 10 | 34,50 | 68,75 | 3251,32 | 2,16 | 2,93 | 3,75 |
| 11 | 37,50 | 64,73 | 3764,22 | 2,63 | 3,48 | 3,75 |
| 12 | 33,75 | 57,94 | 2972,62 | 2,09 | 2,84 | 3,07 |
| 13 | 36,00 | 66,80 | 3038,25 | 2,15 | 3,02 | 3,22 |
| 14 | 38,50 | 58,98 | 3487,06 | 2,30 | 3,01 | 3,70 |
| 15 | 34,25 | 56,14 | 2999,60 | 2,15 | 2,81 | 3,41 |
| 16 | 36,00 | 58,96 | 3452,36 | 2,35 | 3,37 | 3,85 |
| 17 | 35,50 | 63,87 | 3012,83 | 2,06 | 2,77 | 3,56 |
| 18 | 36,50 | 58,12 | 3109,46 | 2,15 | 2,83 | 3,75 |
| 19 | 33,50 | 61,91 | 3181,62 | 2,08 | 2,74 | 3,55 |
| 20 | 35,75 | 57,22 | 3350,92 | 2,25 | 3,02 | 3,71 |
| 21 | 37,25 | 66,06 | 3492,59 | 2,50 | 3,56 | 4,30 |
| 22 | 37,75 | 61,50 | 3240,21 | 2,51 | 3,39 | 4,26 |
| 23 | 37,25 | 60,15 | 3494,65 | 2,49 | 3,39 | 4,08 |
| 24 | 33,50 | 59,56 | 3123,32 | 2,16 | 3,02 | 3,74 |
| 25 | 35,75 | 59,16 | 3485,61 | 2,40 | 3,56 | 3,82 |
| 26 | 35,50 | 57,32 | 3390,55 | 2,32 | 3,30 | 3,89 |
| 27 | 34,75 | 62,21 | 3153,02 | 2,12 | 3,02 | 3,88 |

SR: Grado de refino (°SR), IB: Blancura (%), ID: Índice de desgarro (mNm²/g), LR: Longitud de ruptura (m), IE: Índice de estallido (kN/g), AL: Alargamiento (%),

Tabla VI.3.13. Valores de parámetros estadísticos para las ecuaciones que relacionan las variables dependientes de las pastas blanqueadas con las variables de operación

| Variable dependiente | Parámetros estadísticos | | | | |
|----------------------|-------------------------|--------|----------------|---------|--------|
| | F de Snedecor | P < | T de Student > | R mult. | R2 |
| SR | 8,12 | 0,0477 | 2,1100 | 0,8419 | 0,7089 |
| ID | 11,59 | 0,0582 | 2,0200 | 0,9151 | 0,8374 |
| LR | 9,29 | 0,0290 | 2,3700 | 0,8972 | 0,8049 |
| AL | 21,54 | 0,0369 | 2,2900 | 0,9698 | 0,9405 |
| IE | 11,83 | 0,0395 | 2,2100 | 0,9019 | 0,8134 |
| IB | 29,70 | 0,0616 | 2,0100 | 0,9741 | 0,9489 |

Tabla VI.3.14. Valores de las variables de operación en el blanqueo de pastas de olivo a la etanolamina con la mezcla del peróxido de hidrógeno y ácido peracético en una sola etapa, para obtener valores óptimos para las variables dependientes relacionadas con las pastas blanqueadas (Modelo I).

| Variable dependiente | Valor óptimo de la variable dependiente (máximo o mínimo*) | Valores normalizados de las variables independientes para obtener valores óptimos de las variables dependientes | | | | |
|----------------------|--|---|-----------------|-----------------|----------------|-----------------|
| | | X _{Te} | X _{ti} | X _{pH} | X _P | X _{PA} |
| SRX | 31,42 | 1 | 1 | -0,2 | -1 | -1 |
| ID | 4,45 | -0,34 | -0,13 | -1 | -1 | 1 |
| LR | 3802,88 | -0,34 | 1 | -1 | 1 | 1 |
| AL | 3,94 | -0,24 | -0,01 | -1 | 1 | 1 |
| IE | 2,73 | -0,32 | 1 | -1 | 1 | 1 |
| IB | 73,88 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |

Tabla VI.3.15. Valores de las variaciones máximas de las variables dependientes al cambiar una variable de operación manteniendo los restantes en sus valores óptimos, expresados como porcentaje de desviación respecto al óptimo

| Variable dependiente | Valores normalizados de las variables independientes para obtener las desviaciones máxima de las variables dependientes respecto al óptimo, al variar una variable de operación manteniendo las restantes en sus valores óptimos | | | | |
|----------------------|--|-----------------|-----------------|----------------|-----------------|
| | X _{Te} | X _{ti} | X _{pH} | X _P | X _{PA} |
| SR | 2,99% | 5,63% | 7,76% | 8,30% | 0,88% |
| ID | 13,13% | 9,94% | 9,04% | 5,07% | 10,28% |
| LR | 8,01% | 6,15% | 6,83% | 2,87% | 10,70% |
| AL | 14,31% | 7,56% | 10,98% | 4,58% | 10,34% |
| IE | 11,79% | 6,29% | 11,33% | 6,13% | 7,38% |
| IB | 4,78% | 6,89% | 11,12% | 2,27% | 4,45% |

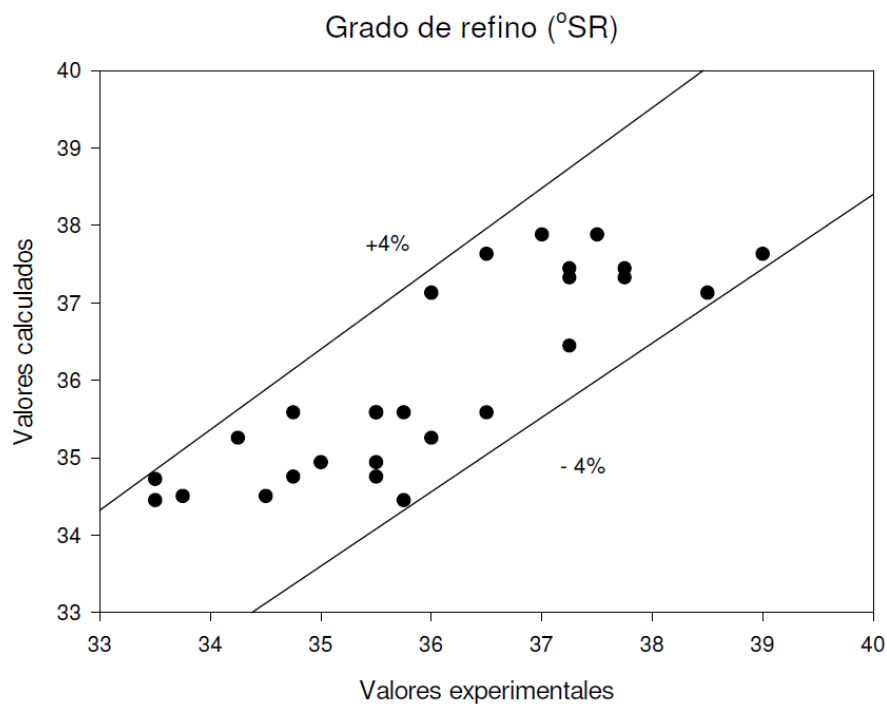


Figura VI.3.35. Grado de refino de las pastas de olivo blanqueadas con la mezcla de ácido peracético y peróxido de hidrógeno un una sola etapa calculados mediante la ecuación 6.65., frente a los valores experimentales (Modelo I)

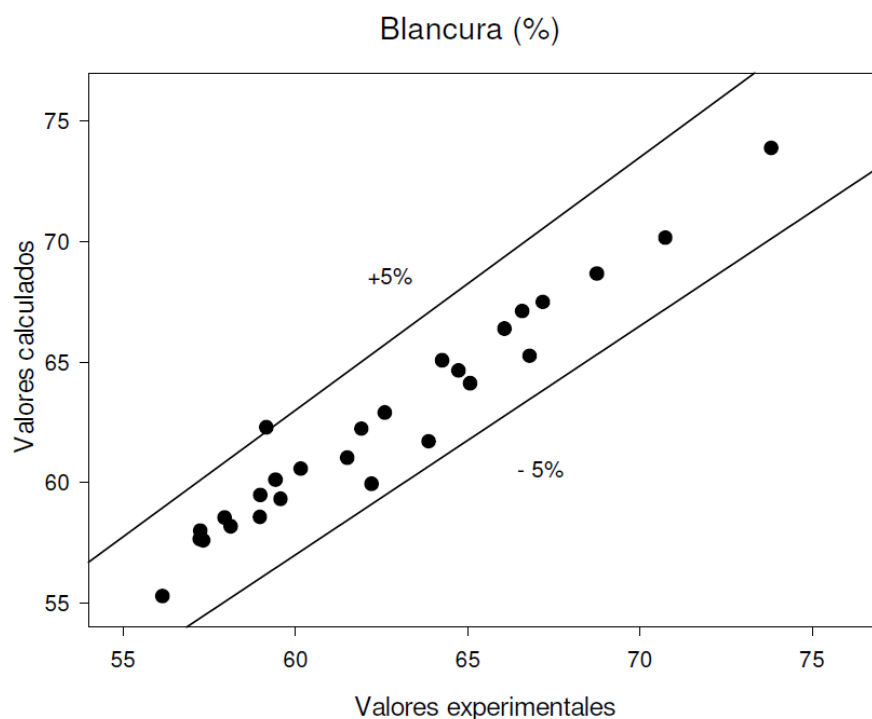


Figura VI.3.36. Blancura de las pastas de olivo blanqueadas con la mezcla de ácido peracético y peróxido de hidrógeno un una sola etapa calculados mediante la ecuación 6.66., frente a los valores experimentales (Modelo I)

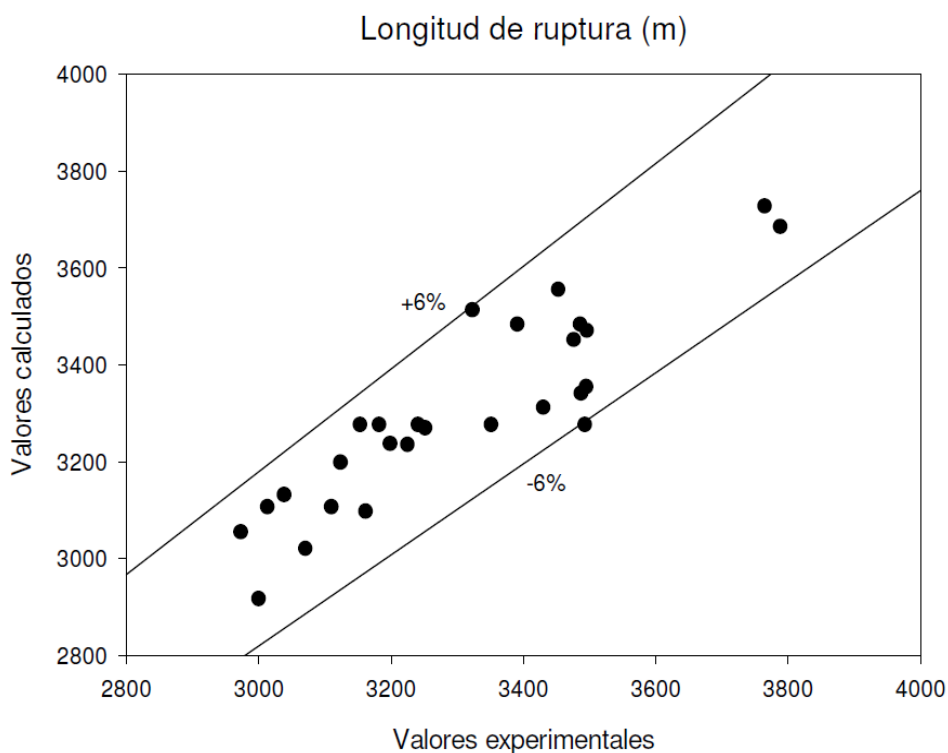


Figura VI.3.37. Longitud de ruptura de las pastas de olivo blanqueadas con la mezcla de ácido peracético y peróxido de hidrógeno un una sola etapa calculados mediante la ecuación 6.68., frente a los valores experimentales (Modelo I)

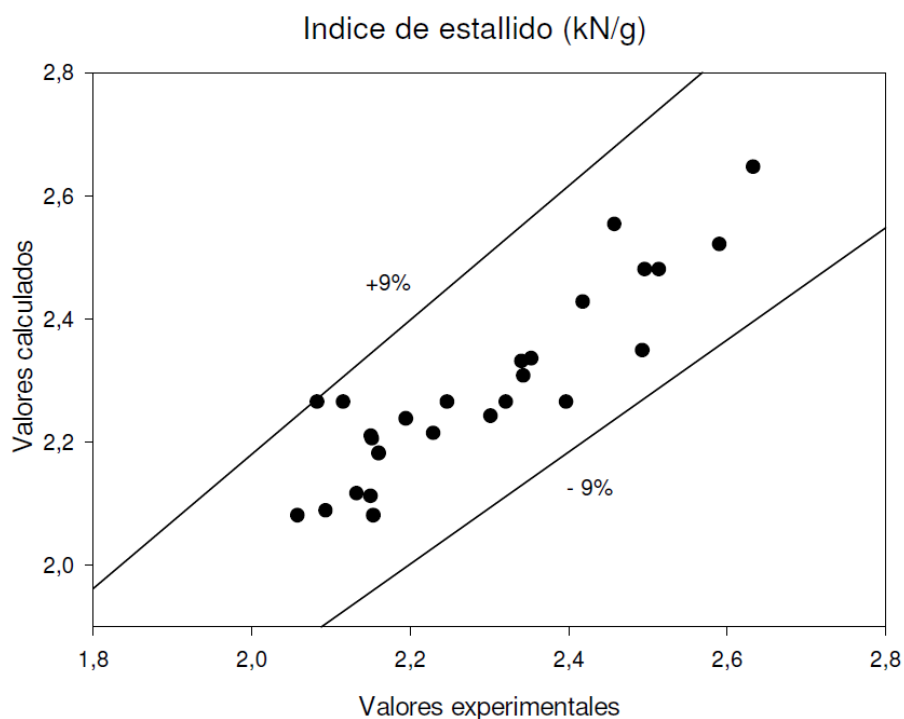


Figura VI.3.38. Longitud de ruptura de las pastas de olivo blanqueadas con la mezcla de ácido peracético y peróxido de hidrógeno un una sola etapa calculados mediante la ecuación 6.69., frente a los valores experimentales (Modelo I)

$T_e = 1$; $t_i = 1$; $PA = -1$

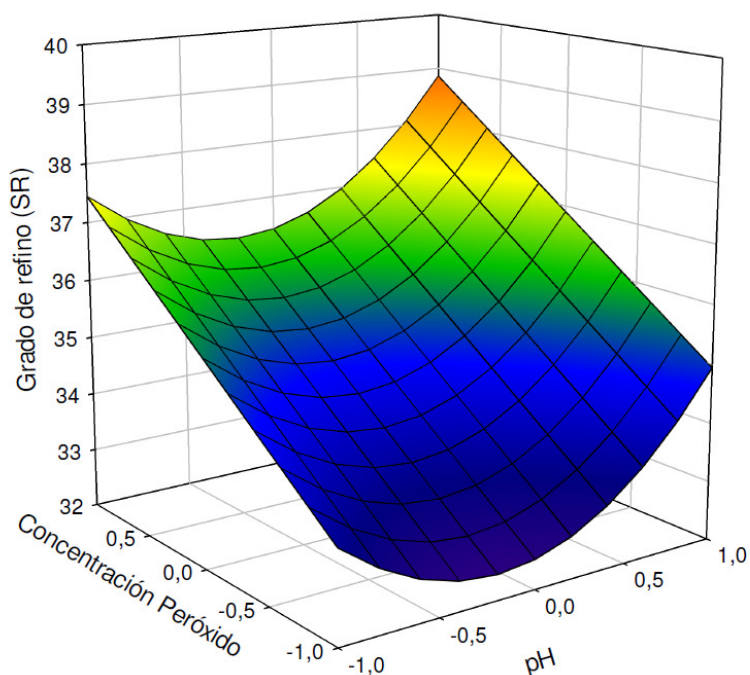


Figura VI.3.39. Variación de grado de refino de las pastas de olivo blanqueadas con la mezcla de ácido peracético y peróxido de hidrógeno en una sola etapa, con el pH y la concentración de peróxido, manteniendo otras variables independientes en sus valores óptimos (Modelo I)

$T_e = 1$; $P = 1$; $PA = 1$

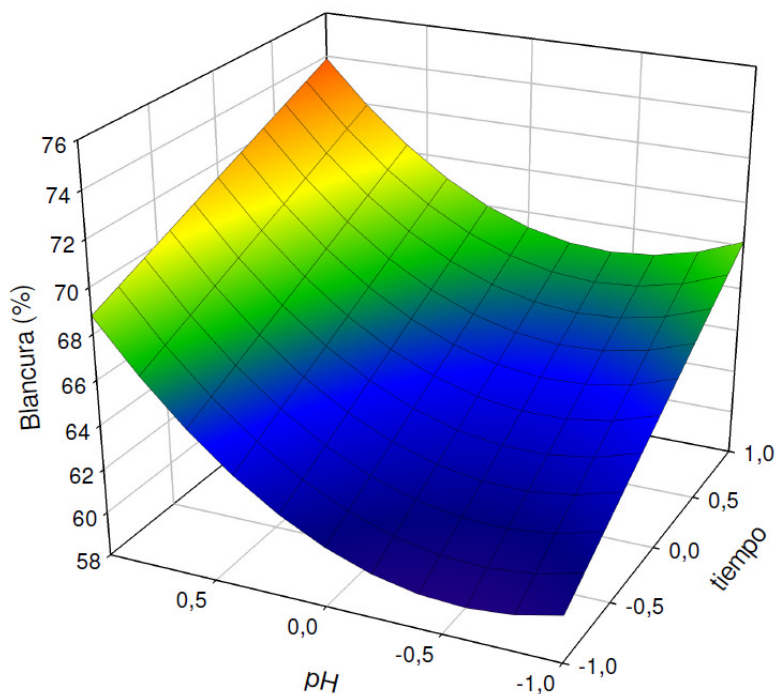


Figura VI.3.40. Variación de blancura de las pastas de olivo blanqueadas con la mezcla de ácido peracético y peróxido de hidrógeno en una sola etapa, con el pH y el tiempo de operación manteniendo otras variables independientes en sus valores óptimos (Modelo I)

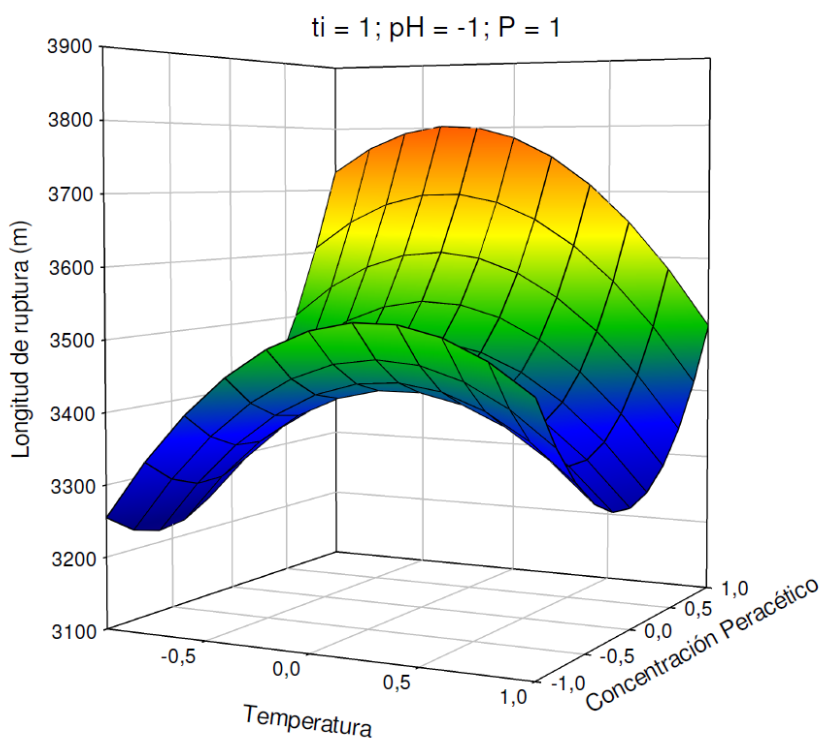


Figura VI.3.41. Variación de longitud de ruptura de las hojas de papel obtenidas a partir de pastas de olivo blanqueadas con la mezcla de ácido peracético y peróxido de hidrógeno en una sola etapa, con el pH y la concentración de peracético, manteniendo otras variables independientes en sus valores óptimos (Modelo I)

$$t_i = 1; P = 1; \text{PA} = 1$$

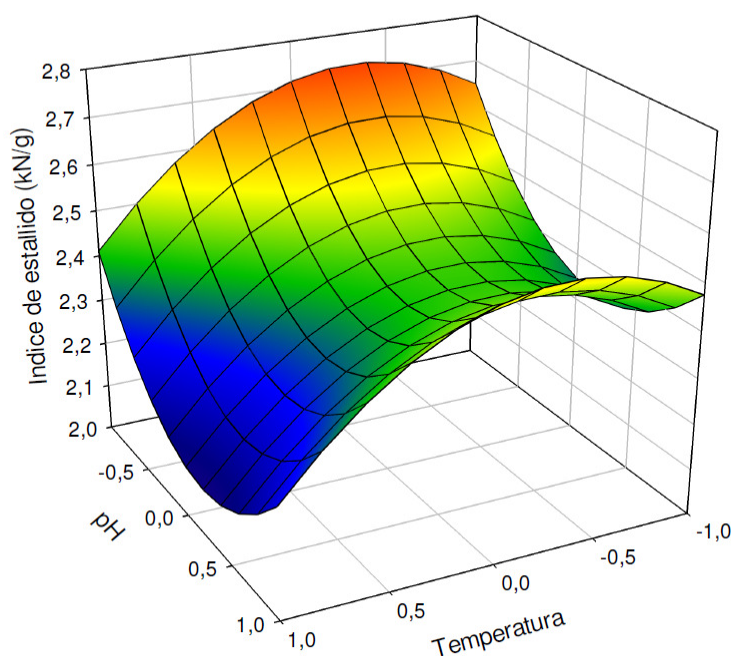


Figura VI.3.42. Variación de índice de estallido de las hojas de papel obtenidas a partir de pastas de olivo blanqueadas con la mezcla de ácido peracético y peróxido de hidrógeno en una sola etapa, con la temperatura y el pH de operación manteniendo otras variables independientes en sus valores óptimos (Modelo I)

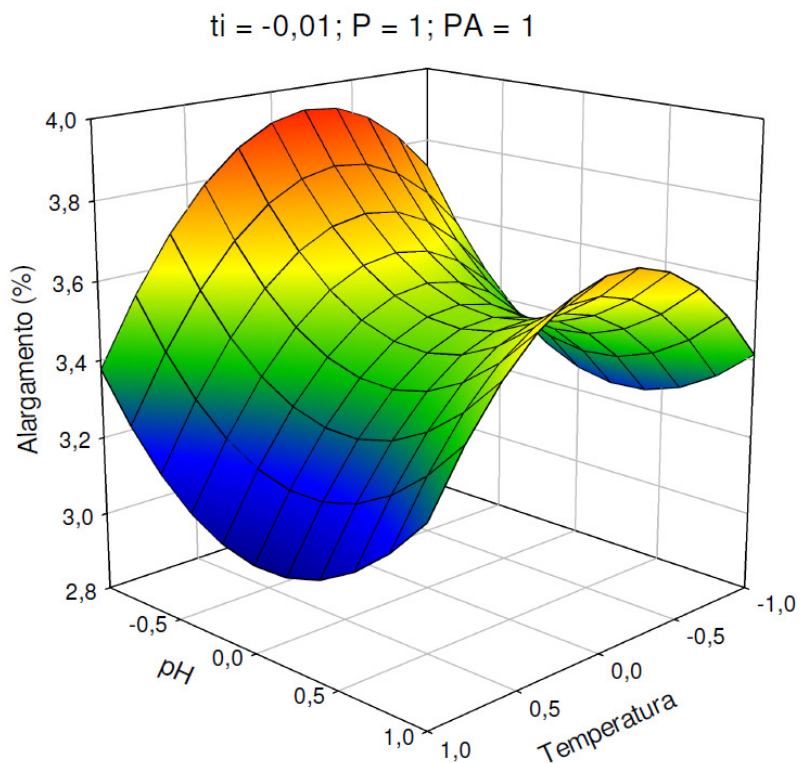


Figura VI.3.43. Variación de alargamiento de las hojas de papel obtenidas a partir de pastas de olivo blanqueadas con la mezcla de ácido peracético y peróxido de hidrógeno en una sola etapa, con la temperatura y el pH de operación manteniendo otras variables independientes en sus valores óptimos (Modelo I)

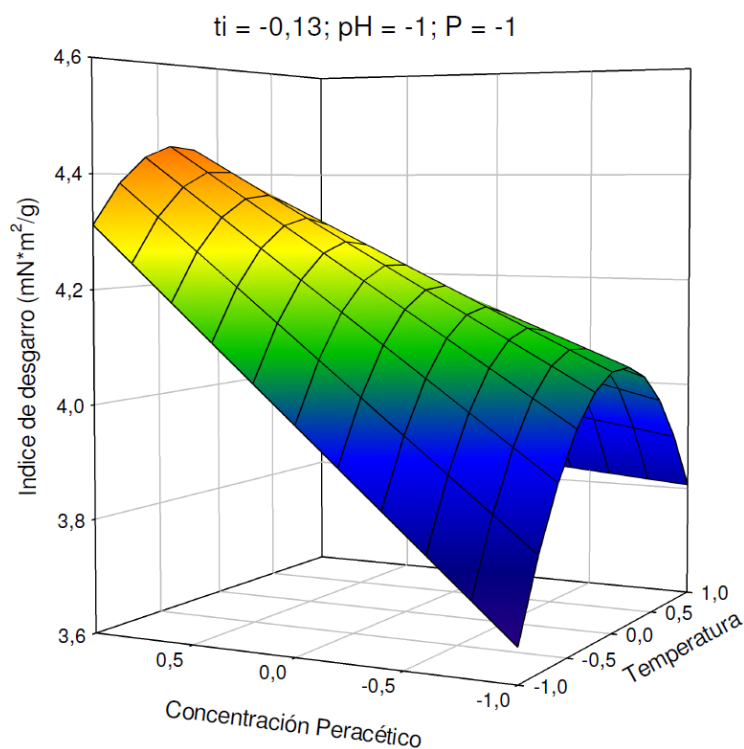


Figura VI.3.44. Variación de índice de desgarro de las hojas de papel obtenidas a partir de pastas de olivo blanqueadas con la mezcla de ácido peracético y peróxido de hidrógeno en una sola etapa, con la concentración de peracético y la temperatura de operación manteniendo otras variables independientes en sus valores óptimos (Modelo I)

VI. 3.1.2.2.1. Condiciones de operación más favorables

De modo similar que en los apartados anteriores, atendiendo a la conjunción de la tabla VI.3.14. y VI.3.15., se pueden proponerse varias alternativas para los valores de las variables de operación, de manera que se obtengan pastas y hojas de papel con características no muy alejadas de sus valores óptimos, y al mismo tiempo se reduzca el consumo de energía, reactivos y capital inmovilizado para las instalaciones industriales, al operar con valores de temperatura, tiempo, pH y concentraciones de peróxido de hidrógeno y peracético menores que los máximos considerados:

- A)** Valores de la temperatura medios (0,15), del tiempo medio-altos (0,46), del pH altos (1), de la concentración de peróxido altos (1), y de la de concentración de peracético altos (0,96)
- B)** Valores de la temperatura altos (1), del tiempo altos (1), del pH altos (1), de de la concentración de peróxido medios (0,09), y de la de concentración de peracético altos (1)

Al simular, con los supuestos arriba señalados, el proceso de blanqueo mediante la aplicación de las ecuaciones 6.65. a 6.71., vinculados a cada caso considerado, se encuentran los valores correspondientes de las variables dependientes relacionadas con las pastas y con las hojas de papel obtenidas de ellas, que se presentan en la tabla VI.3.16.. En dicha tabla también se encuentran las desviaciones porcentuales de las variables dependientes respecto a sus valores óptimos.

De acuerdo con la tabla VI.3.15, se puede observar que trabajar bajo las condiciones anteriores supone:

CASO A: Elevados resultados de las propiedades físicas de las hojas, puesto que los valores de alargamiento (3,59%), índice de estallido (2,49 kN/g), de longitud de ruptura (3450,28 m) y de índice de desgarro (4,01 mNm²/g), se desvían en un 9, 9, 9,10% de sus valores óptimos, respectivamente. La blancura (70,94%), se desvía en menos de un 4% de su valor óptimo. Se obtiene aceptable valor de grado de refino (37,62 °SR) para proceder a la elaboración de hojas de papel. Operar en estas condiciones supone un ahorro de consumo de energía ya que se reduce la temperatura (72,3 °C) y el tiempo (117,84 min) de operación.

CASO B: Se obtiene pasta con un valor de grado de refino (35,67°SR), que se desvía en menos de un 10% de su valor óptimo, lo que supone la mejora del proceso de la elaboración de hojas de papel. El valor de la blancura (73,12%) se desvía en 1% de su valor más deseado. No obstante se obtiene las hojas de papel, con peores valores de las propiedades físicas de las hojas de papel, comparándolo con el supuesto A.

Tabla VI.3.16. Valores de las variables dependientes consideradas en el blanqueo de las pastas y sus desviaciones respecto a los valores óptimos, al operar bajo las condiciones de operación que se especifican (Modelo I)

| Variable dependiente | | Valor de la variable dependiente y desviación respecto a su valor óptimo | |
|----------------------|------------|--|---------|
| | | Caso a | Caso b |
| SR | Valor | 37,62 | 35,67 |
| | Desviación | 16,03 | 10,00 |
| ID | Valor | 4,01 | 3,33 |
| | Desviación | 10,00 | 25,30 |
| LR | Valor | 3450,28 | 3021,92 |
| | Desviación | 9,27 | 20,54 |
| AL | Valor | 3,59 | 2,65 |
| | Desviación | 8,89 | 32,83 |
| IE | Valor | 2,49 | 2,11 |
| | Desviación | 8,69 | 22,95 |
| IB | Valor | 70,94 | 73,12 |
| | Desviación | 3,98 | 1,03 |

Caso a: Temperatura =72,3°C; tiempo = 117,84 min.; pH = 11; concentración de peróxido = 4%; concentración de peracético = 5,93%

Caso b: Temperatura,= 85°C; tiempo = 150min.; pH = 11; concentración de peróxido = 2,63%; concentración de peracético = 6%

VI.3.1.2.3. Propiedades las pastas y de hojas de papel refinadas a 0, 500, 1000 revoluciones PFI (Modelo II)

Los valores considerados de las pastas refinadas a 0, 500, 1000 revoluciones PFI, para las variables independientes de operación elegidas (temperatura, tiempo de proceso, pH y concentración de ácido peracético, concentración de peróxido de hidrógeno, y número de revoluciones PFI), para los cuarenticinco experimentos que requiere el diseño factorial de experimentos seguido, se presentan en la tabla VI.3.17. Estos valores corresponden a los valores normalizados que se presentan en la tabla VI.3.18.

Los resultados obtenidos para las variables que caracterizan a las pastas celulósicas y a las hojas de papel correspondientes (grado de refino, índice de blancura, índice de desgarrar, índice de estallido, alargamiento, longitud de ruptura) se presentan en la tabla VI.3.19.

Los valores presentados en dichas tablas en la mayoría de los casos, difieren en menos del 15% de sus valores medios, obtenidos en tres determinaciones distintas en otros tantos experimentos, en cada caso.

Se actúa de forma indicada en los apartados anteriores, con el fin de obtener ecuaciones que relacionan las variables dependientes con las de operación.

La selección de los términos estadísticamente significativos del modelo polinómico utilizado se desarrolla con el criterio de poseer un valor de F (de Snedecor) mayor de 4 y un nivel significación “p” asociado al t-Student, considerando que los intervalos de confianza al 95% para los coeficientes de cada variable o parámetro constante de los modelos, no incluyan al cero.

Al ajustar los datos experimentales a un modelo polinómico de segundo grado mediante un programa de regresión múltiple, para las distintas variables dependientes, las ecuaciones relacionadas con las propiedades de las pastas y de hojas de papel resultantes son las siguientes:

$$\begin{aligned}
 \text{SR} &= 35.4195 + 0.4412X_{Te} + 0.8750X_P + 11.0882X_{rev} + 1.6930X_{pH}^2 - 5.8070X_{rev}^2 - 0.4844X_{ti}X_{pH} + 1.0156X_{ti}X_{PA} - \\
 &\quad 0.6875X_{ti}X_{rev} + 0.7344X_{pH}X_P - 0.5156X_{pH}X_{rev} + 0.4688X_PX_{rev} \quad 6.72. \\
 \text{IB} &= 60.3355 + 1.7239X_{Te} + 2.3475X_{ti} + 2.7378X_{pH} + 0.6867X_P + 2.4732X_{PA} - 0.7511X_{rev} + 3.6172X_{pH}^2 - \\
 &\quad 1.9228X_{PA}^2 + 1.9885X_{rev}^2 + 0.5180X_{Te}X_{ti} - 0.6866X_{ti}X_{pH} + 0.8799X_{ti}X_{PA} + 1.0996X_{pH}X_P - 0.8214X_PX_{PA} \quad 6.73. \\
 \text{LR} &= 3.275.8880 + 129.5630X_P + 905.9047X_{rev} - 609.5621X_{rev}^2 - 89.6275X_{Te}X_{ti} \quad 6.74. \\
 \text{IE} &= 2.2379 + 0.1088X_P + 0.7801X_{rev} + 0.2083X_{pH}^2 - 0.5004X_{rev}^2 - 0.0669X_{Te}X_{ti} + 0.0569X_{Te}X_{rev} - 0.0717X_{pH}X_{rev} \\
 &\quad + 0.0710X_PX_{rev} \quad 6.75. \\
 \text{AL} &= 3.0994 + 0.1474X_P + 1.0727X_{rev} - 0.3517X_{Te}^2 + 0.3231X_{pH}^2 + 0.2760X_{PA}^2 - 0.7212X_{rev}^2 - 0.1084X_{Te}X_{PA} \\
 &\quad + 0.0877X_{Te}X_{rev} + 0.1147X_PX_{rev} - 0.0791X_{PA}X_{rev} \quad 6.76. \\
 \text{ID} &= 3.8526 + 0.0784X_{Te} + 0.0637X_{pH} + 0.0707X_P + 1.1952X_{rev} - 0.1740X_{Te}^2 - 0.1990X_{ti}^2 + 0.4548X_{pH}^2 - \\
 &\quad 0.9282X_{rev}^2 - 0.0783X_{Te}X_{PA} + 0.0635X_{Te}X_{rev} - 0.0642X_{ti}X_P - 0.0711X_{pH}X_{rev} - 0.0581X_{PA}X_{rev} \quad 6.77.
 \end{aligned}$$

Donde SR representa el grado de refino ($^{\circ}\text{SR}$), IB la blancura de las hojas (%), ID el índice de desgarrar (mNm^2/g), LR la longitud de ruptura (m), IE el índice de estallido (kN/g), AL el alargamiento (%), X_{Te} la temperatura normalizada, X_{ti} el tiempo de proceso normalizado, X_{pH} el pH normalizado, X_{P} la concentración de peróxido de hidrógeno normalizada, y X_{PA} la concentración de ácido peracético normalizada.

En la tabla VI.3.19., se presentan los valores de F de Snedecor, los mayores de p, los menores de t de Student, r múltiple y r cuadrado para las ecuaciones anteriores.

Los valores estimados mediante las ecuaciones anteriores, en la mayoría de los casos, reproducen los resultados experimentales de las distintas variables dependientes consideradas para las pastas, con errores menores del 3% para la blancura, del 8% para el grado de refino, del 10% para el índice de estallido y de desgarrar, y del 15% para la longitud de ruptura, el alargamiento. Algunos de esos resultados se puede observar en las figuras VI.3.45.-VI.3.48.

De forma semejante a los estudios anteriormente analizados, en la tabla VI.3.20., se determina los valores óptimos y los correspondientes valores requeridos para las variables independientes, encontrados al utilizar la programación no lineal múltiple, mediante el método de More y Toraldo señalado antes.

En la tabla VI.3.20., se muestran los valores de los porcentajes de desviaciones máximas respecto a sus valores óptimos calculados para las variables dependientes consideradas. De este modo se puede determinar qué variables independientes influyen en mayor o menor medida sobre las variables dependientes consideradas.

De la observación de la tabla anterior y de las figuras VI.3.49. a VI.3.54., podemos de forma general derivar, que el número de revoluciones PFI aplicados es la variable claramente más influyente sobre los valores de propiedades de las hojas de papel (índice de estallido y de desgarrar, para la longitud de ruptura, alargamiento) y sobre el grado de refino de las pastas. Por otro lado, el pH es la variable más influyente sobre el valor del grado de blancura (11,15%).

De forma más detallada, para conseguir el mínimo grado de refino (15,96 $^{\circ}\text{SR}$), conviene operar con valor alto de concentración de peracético (1) y con los valores bajos (-1) de temperatura, tiempo, concentración de peróxido y número de revoluciones PFI, siendo este último PFI (133,80%) junto con el tiempo de operación (21,81%), las variables que causan el mayor cambio del valor de grado de refino.

Para obtener el valor óptimo de blancura (75,95%), he de aplicar condiciones más energéticas, manteniendo los valores de temperatura, tiempo, pH y concentración de perborato altos (1), la concentración de peracético medio alta (0,66), pero sin aplicar el proceso de refinado (-1).

En cuanto a las propiedades de resistencia de hojas de papel obtenidas, para favorecer el conjunto de sus valores, de acuerdo con la tabla VI.3.20 y con las ecuaciones 6.72. a 6.77, hay

que trabajar con los valores altos (1) de la concertación de peróxido en todos los casos considerados, y valores bajos (-1) de peracético en el caso del índice de desgarro y alargamiento, puesto que esta variable de operación no influye sobre los valores de la longitud de ruptura y del índice de estallido.

Además de lo indicado anteriormente, el valor máximo de índice de desgarro (4,88 mNm²/g), se obtiene realizando el proceso de blanqueo en el tiempo medio (-0,16), con la temperatura medio alta (0,57), pH alto (1) y número de revoluciones PFI medio alto (0,66). El valor óptimo de la longitud de ruptura (3831,66 m), se alcanza operando en temperatura baja (-1) , tiempo alto (1), y elevados numero de revoluciones PFI (0,74). Los valores del pH y de la concentración de peracético no influyen sobre esta variable dependiente. El valor óptimo de índice de estallido (3,10 kN/g), se obtiene trabajando con los valores bajos del tiempo y del pH bajos (-1), altos de temperatura (1), y de número de revoluciones PFI (0,98). En cuanto al alargamiento, el valor máximo (4,38%), se alcance empleando el valor medio de temperatura (-0,06) y bajo de pH (-1). El tiempo de operación no influye sobre valor de esta variable de pendiente.

Estos resultados se puede observar en las figuras VI.3.49.-VI.3.54., que representan las variaciones de las variables dependientes relacionadas con las características de las pastas blanqueadas y de las hojas de papel obtenidas, en función de dos variables independientes que más influyen sobre sus valores, manteniendo las otras variables con sus condiciones óptimas.

Se puede deducir, que para mejorar el conjunto de los valores que caracterizan las propiedades físicas de las hojas de papel, sería factible operar con el valor medio alto de número de revoluciones PFI aplicados. En este caso se produciría una pequeña disminución del valor de la blancura, puesto que el número de revoluciones PFI influye en menor medida sobre esta variable dependiente (3,70%)

Tabla VI.3.17. Valores de las variables de operación utilizados en el diseño de experimentos empleado en el blanqueo y refinado de las pastas (Modelo II)

| ENSAYO | Te (°C) | ti (min) | pH | P (%) | PA (%) | Rev (PFI) |
|--------|---------|----------|----|-------|--------|-----------|
| 1 | 85 | 150 | 11 | 4 | 6 | 0 |
| 2 | 85 | 150 | 11 | 1 | 2 | 0 |
| 3 | 85 | 150 | 9 | 4 | 2 | 0 |
| 4 | 85 | 150 | 9 | 1 | 6 | 0 |
| 5 | 85 | 30 | 11 | 4 | 2 | 0 |
| 6 | 85 | 30 | 11 | 1 | 6 | 0 |
| 7 | 85 | 30 | 9 | 4 | 6 | 0 |
| 8 | 85 | 30 | 9 | 1 | 2 | 0 |
| 9 | 55 | 150 | 11 | 4 | 2 | 0 |
| 10 | 55 | 150 | 11 | 1 | 6 | 0 |
| 11 | 55 | 150 | 9 | 4 | 6 | 0 |
| 12 | 55 | 150 | 9 | 1 | 2 | 0 |
| 13 | 55 | 30 | 11 | 4 | 6 | 0 |
| 14 | 55 | 30 | 11 | 1 | 2 | 0 |
| 15 | 55 | 30 | 9 | 4 | 2 | 0 |
| 16 | 55 | 30 | 9 | 1 | 6 | 0 |
| 17 | 70 | 90 | 10 | 2,5 | 4 | 0 |
| 18 | 85 | 90 | 10 | 2,5 | 4 | 500 |
| 19 | 55 | 90 | 10 | 2,5 | 4 | 500 |
| 20 | 70 | 150 | 10 | 2,5 | 4 | 500 |
| 21 | 70 | 30 | 10 | 2,5 | 4 | 500 |
| 22 | 70 | 90 | 11 | 2,5 | 4 | 500 |
| 23 | 70 | 90 | 9 | 2,5 | 4 | 500 |
| 24 | 70 | 90 | 10 | 4 | 4 | 500 |
| 25 | 70 | 90 | 10 | 1 | 4 | 500 |
| 26 | 70 | 90 | 10 | 2,5 | 6 | 500 |
| 27 | 70 | 90 | 10 | 2,5 | 2 | 500 |
| 28 | 70 | 90 | 10 | 2,5 | 4 | 500 |
| 29 | 85 | 150 | 11 | 4 | 6 | 1000 |
| 30 | 85 | 150 | 11 | 1 | 2 | 1000 |
| 31 | 85 | 150 | 9 | 4 | 2 | 1000 |
| 32 | 85 | 150 | 9 | 1 | 6 | 1000 |
| 33 | 85 | 30 | 11 | 4 | 2 | 1000 |
| 34 | 85 | 30 | 11 | 1 | 6 | 1000 |
| 35 | 85 | 30 | 9 | 4 | 6 | 1000 |
| 36 | 85 | 30 | 9 | 1 | 2 | 1000 |
| 37 | 55 | 150 | 11 | 4 | 2 | 1000 |
| 38 | 55 | 150 | 11 | 1 | 6 | 1000 |
| 39 | 55 | 150 | 9 | 4 | 6 | 1000 |
| 40 | 55 | 150 | 9 | 1 | 2 | 1000 |
| 41 | 55 | 30 | 11 | 4 | 6 | 1000 |
| 42 | 55 | 30 | 11 | 1 | 2 | 1000 |
| 43 | 55 | 30 | 9 | 4 | 2 | 1000 |
| 44 | 55 | 30 | 9 | 1 | 6 | 1000 |
| 45 | 70 | 90 | 10 | 2,5 | 4 | 1000 |

Te: Temperatura de trabajo; ti: Tiempo de operación; pH: pH fijado; PA: Porcentaje de ácido peracético respecto a peso de pasta seca; P: Porcentaje de ácido peracético respecto a peso de pasta seca; Rev; Número de revoluciones PFI

Tabla VI.3.18. Valores normalizados de las variables de operación utilizadas en el diseño de experimentos empleado en el blanqueo de las pastas del Modelo II

| ENSAYO | X _{Te} | X _{ti} | X _{pH} | X _P | X _{PA} | X _{rev} |
|--------|-----------------|-----------------|-----------------|----------------|-----------------|------------------|
| 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | -1 |
| 2 | 1 | 1 | 1 | -1 | -1 | -1 |
| 3 | 1 | 1 | -1 | 1 | -1 | -1 |
| 4 | 1 | 1 | -1 | -1 | 1 | -1 |
| 5 | 1 | -1 | 1 | 1 | -1 | -1 |
| 6 | 1 | -1 | 1 | -1 | 1 | -1 |
| 7 | 1 | -1 | -1 | 1 | 1 | -1 |
| 8 | 1 | -1 | -1 | -1 | -1 | -1 |
| 9 | -1 | 1 | 1 | 1 | -1 | -1 |
| 10 | -1 | 1 | 1 | -1 | 1 | -1 |
| 11 | -1 | 1 | -1 | 1 | 1 | -1 |
| 12 | -1 | 1 | -1 | -1 | -1 | -1 |
| 13 | -1 | -1 | 1 | 1 | 1 | -1 |
| 14 | -1 | -1 | 1 | -1 | -1 | -1 |
| 15 | -1 | -1 | -1 | 1 | -1 | -1 |
| 16 | -1 | -1 | -1 | -1 | 1 | -1 |
| 17 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | -1 |
| 18 | 1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 19 | -1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 20 | 0 | 1 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 21 | 0 | -1 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 22 | 0 | 0 | 1 | 0 | 0 | 0 |
| 23 | 0 | 0 | -1 | 0 | 0 | 0 |
| 24 | 0 | 0 | 0 | 1 | 0 | 0 |
| 25 | 0 | 0 | 0 | -1 | 0 | 0 |
| 26 | 0 | 0 | 0 | 0 | 1 | 0 |
| 27 | 0 | 0 | 0 | 0 | -1 | 0 |
| 28 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 29 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| 30 | 1 | 1 | 1 | -1 | -1 | 1 |
| 31 | 1 | 1 | -1 | 1 | -1 | 1 |
| 32 | 1 | 1 | -1 | -1 | 1 | 1 |
| 33 | 1 | -1 | 1 | 1 | -1 | 1 |
| 34 | 1 | -1 | 1 | -1 | 1 | 1 |
| 35 | 1 | -1 | -1 | 1 | 1 | 1 |
| 36 | 1 | -1 | -1 | -1 | -1 | 1 |
| 37 | -1 | 1 | 1 | 1 | -1 | 1 |
| 38 | -1 | 1 | 1 | -1 | 1 | 1 |
| 39 | -1 | 1 | -1 | 1 | 1 | 1 |
| 40 | -1 | 1 | -1 | -1 | -1 | 1 |
| 41 | -1 | -1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| 42 | -1 | -1 | 1 | -1 | -1 | 1 |
| 43 | -1 | -1 | -1 | 1 | -1 | 1 |
| 44 | -1 | -1 | -1 | -1 | 1 | 1 |
| 45 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 1 |

X_{Te}: Temperatura de trabajo normalizada; X_{ti}: Tiempo de trabajo normalizado; X_{pH}: pH de trabajo normalizado; X_P: Concentración de peróxido de hidrógeno normalizada; X_{PA}: Concentración de peracético normalizada; X_{rev}: Número de revoluciones PFI normalizado

Tabla VI.3.19. Valores experimentales de las propiedades de las hojas de papel obtenidas a partir del blanqueo de las pastas de podas de olivo a la etanolamina con la mezcla de peróxido de hidrógeno y ácido peracético, refinadas a 0,500, 1000 revoluciones PFI (Modelo II)

| Ensayo | SR | IB | LR | IE | AL | ID |
|--------|-------|-------|---------|------|------|------|
| 1 | 24,00 | 75,37 | 2007,82 | 1,26 | 1,61 | 2,03 |
| 2 | 19,00 | 66,01 | 1704,43 | 1,16 | 1,51 | 1,96 |
| 3 | 21,00 | 64,29 | 1716,50 | 1,04 | 1,38 | 1,89 |
| 4 | 21,50 | 71,53 | 1737,88 | 1,06 | 1,46 | 1,62 |
| 5 | 21,50 | 68,77 | 1961,53 | 1,27 | 1,71 | 2,01 |
| 6 | 19,25 | 67,34 | 1786,48 | 1,22 | 1,46 | 1,92 |
| 7 | 18,50 | 61,14 | 1674,40 | 1,13 | 1,35 | 1,78 |
| 8 | 21,00 | 58,72 | 1664,18 | 1,08 | 1,35 | 1,45 |
| 9 | 20,50 | 65,72 | 1942,29 | 1,24 | 1,66 | 1,86 |
| 10 | 20,00 | 69,32 | 1836,84 | 1,18 | 1,81 | 1,97 |
| 11 | 20,50 | 65,77 | 1806,92 | 1,25 | 1,65 | 1,58 |
| 12 | 19,50 | 58,52 | 1769,84 | 1,08 | 1,43 | 1,63 |
| 13 | 19,75 | 67,57 | 1859,20 | 1,23 | 1,77 | 2,15 |
| 14 | 19,50 | 60,07 | 1702,92 | 1,14 | 1,54 | 1,65 |
| 15 | 18,00 | 56,76 | 1546,39 | 1,11 | 1,47 | 1,62 |
| 16 | 18,50 | 60,20 | 1496,64 | 1,07 | 1,56 | 1,78 |
| 17 | 20,00 | 62,28 | 1712,89 | 1,10 | 1,46 | 1,79 |
| 18 | 35,50 | 63,87 | 3012,83 | 2,06 | 2,77 | 3,56 |
| 19 | 36,50 | 58,12 | 3109,46 | 2,15 | 2,83 | 3,75 |
| 20 | 33,50 | 61,91 | 3181,62 | 2,08 | 2,74 | 3,55 |
| 21 | 35,75 | 57,22 | 3350,92 | 2,25 | 3,02 | 3,71 |
| 22 | 37,25 | 66,06 | 3492,59 | 2,50 | 3,56 | 4,30 |
| 23 | 37,75 | 61,50 | 3240,21 | 2,51 | 3,39 | 4,26 |
| 24 | 37,25 | 60,15 | 3494,65 | 2,49 | 3,39 | 4,08 |
| 25 | 33,50 | 59,56 | 3123,32 | 2,16 | 3,02 | 3,74 |
| 26 | 35,75 | 59,16 | 3485,61 | 2,40 | 3,56 | 3,82 |
| 27 | 35,50 | 57,32 | 3390,55 | 2,32 | 3,30 | 3,89 |
| 28 | 34,75 | 62,21 | 3153,02 | 2,12 | 3,02 | 3,88 |
| 29 | 45,75 | 74,29 | 3478,09 | 2,64 | 3,55 | 4,02 |
| 30 | 35,50 | 63,06 | 3790,21 | 2,74 | 3,92 | 4,68 |
| 31 | 42,00 | 63,12 | 3643,82 | 2,78 | 3,76 | 4,34 |
| 32 | 43,50 | 70,70 | 3257,23 | 2,39 | 3,13 | 3,98 |
| 33 | 46,50 | 65,66 | 4410,90 | 3,28 | 4,74 | 4,70 |
| 34 | 40,75 | 66,10 | 3284,11 | 2,54 | 3,39 | 4,18 |
| 35 | 44,25 | 58,55 | 4076,38 | 3,25 | 4,01 | 4,54 |
| 36 | 44,50 | 56,25 | 4035,07 | 3,08 | 3,99 | 4,46 |
| 37 | 39,75 | 65,10 | 3477,75 | 2,58 | 3,56 | 3,99 |
| 38 | 39,75 | 68,77 | 3250,63 | 2,43 | 3,35 | 4,15 |
| 39 | 44,75 | 62,86 | 4092,86 | 3,12 | 4,22 | 4,22 |
| 40 | 42,50 | 57,59 | 3226,69 | 2,41 | 3,20 | 3,95 |
| 41 | 43,25 | 66,36 | 3274,16 | 2,52 | 3,65 | 4,11 |
| 42 | 42,50 | 59,19 | 3227,56 | 2,37 | 3,22 | 3,80 |
| 43 | 43,50 | 54,51 | 3910,72 | 3,06 | 4,19 | 4,30 |
| 44 | 40,25 | 59,71 | 3075,23 | 2,44 | 3,34 | 3,92 |
| 45 | 40,00 | 62,03 | 3216,51 | 2,49 | 3,41 | 4,01 |

SR: Grado de refino (°SR), IB: Blancura (%), ID: Índice de desgarro (mNm²/g), (%), LR: Longitud de ruptura (m), IE: Índice de estallido (kN/g), AL: Alargamiento (%)

Tabla VI.3.19. Valores de parámetros estadísticos para las ecuaciones que relacionan las variables dependientes de las pastas blanqueadas con las variables de operación

| Variable dependiente | Parámetros estadísticos | | | | |
|----------------------|-------------------------|--------|----------------|---------|----------------|
| | F de Snedecor | P < | T de Student > | R mult. | R ² |
| SR | 321,60 | 0,0288 | 2,2900 | 0,9954 | 0,9908 |
| ID | 229,21 | 0,0503 | 2,0400 | 0,9948 | 0,9897 |
| LR | 133,37 | 0,0444 | 2,0800 | 0,9645 | 0,9303 |
| AL | 89,03 | 0,0537 | 2,0000 | 0,9814 | 0,9632 |
| IE | 111,14 | 0,0520 | 2,0100 | 0,9803 | 0,9611 |
| IBH | 92,99 | 0,0025 | 3,3100 | 0,9887 | 0,9775 |

Tabla VI.3.20. Valores de las variables de operación en el blanqueo de pastas de olivo a la etanolamina con la mezcla de ácido peracético y peróxido de hidrógeno en una sola etapa, para obtener valores óptimos para las variables dependientes relacionadas con las pastas blanqueadas (Modelo II).

| Variable dependiente | Valor óptimo de la variable dependiente (máximo o mínimo*) | Valores normalizados de las variables independientes para obtener valores óptimos de las variables dependientes | | | | | |
|----------------------|--|---|-------|-------|----|------|------|
| | | Te | ti | pH | P | PA | Rev |
| SR* | 15,96 | -1 | -1 | -0,08 | -1 | 1 | -1 |
| ID | 4,88 | 0,57 | -0,16 | 1 | 1 | -1 | 0,66 |
| LR | 3831,66 | -1 | 1 | | 1 | | 0,74 |
| AL | 4,38 | -0,06 | | -1 | 1 | -1 | 0,77 |
| IE | 3,10 | 1 | -1 | -1 | 1 | | 0,98 |
| IB | 75,95 | 1 | 1 | 1 | 1 | 0,66 | -1 |

Tabla VI.3.21. Valores de las variaciones máximas de las variables dependientes al cambiar una variable de operación manteniendo los restantes en sus valores óptimos, expresados como porcentaje de desviación respecto al óptimo

| Variable dependiente | Valores normalizados de las variables independientes para obtener las desviaciones máxima de las variables dependientes respecto al óptimo, al variar una variable de operación manteniendo las restantes en sus valores óptimos | | | | | |
|----------------------|--|--------|--------|--------|-------|---------|
| | Te | ti | pH | P | PA | Rev |
| SR | 5,53% | 21,81% | 11,80% | 4,37% | 0,00% | 133,80% |
| ID | 8,79% | 5,50% | 9,67% | 2,90% | 3,39% | 52,19% |
| LR | 4,68% | 4,68% | 0,00% | 6,76% | 0,00% | 48,34% |
| AL | 11,77% | 0,00% | 7,37% | 10,73% | 7,60% | 57,64% |
| IE | 7,91% | 4,31% | 9,17% | 11,50% | 0,00% | 63,18% |
| IB | 5,90% | 7,26% | 11,15% | 3,28% | 5,04% | 3,70% |

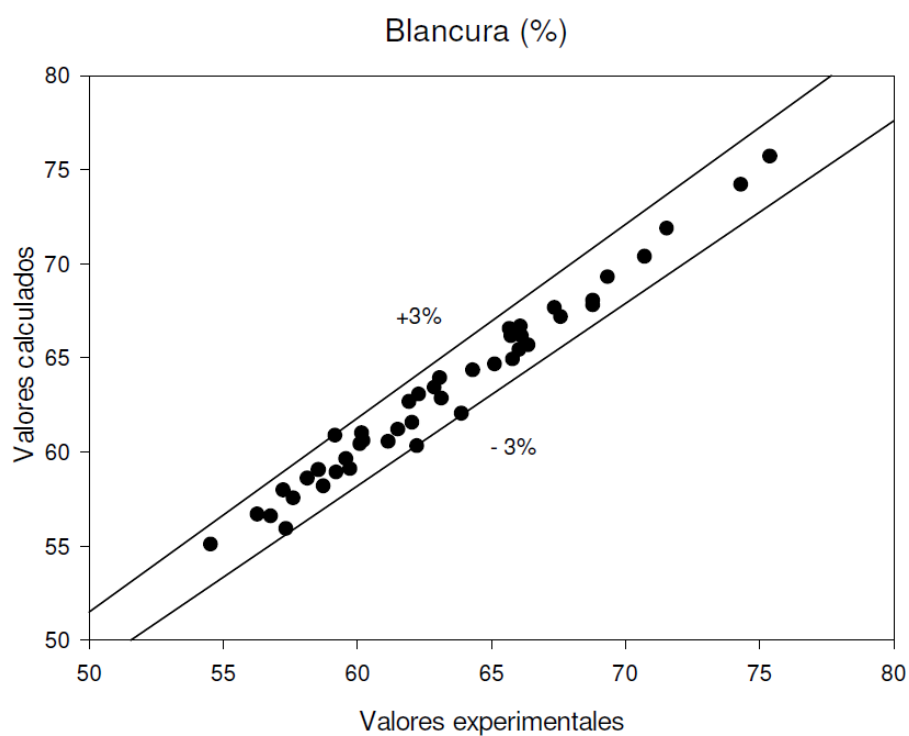


Figura VI.3.45. Blancura de las pastas de olivo blanqueadas con la mezcla de ácido peracético y peróxido de hidrógeno un una sola etapa calculados mediante la ecuación 6.73., frente a los valores experimentales

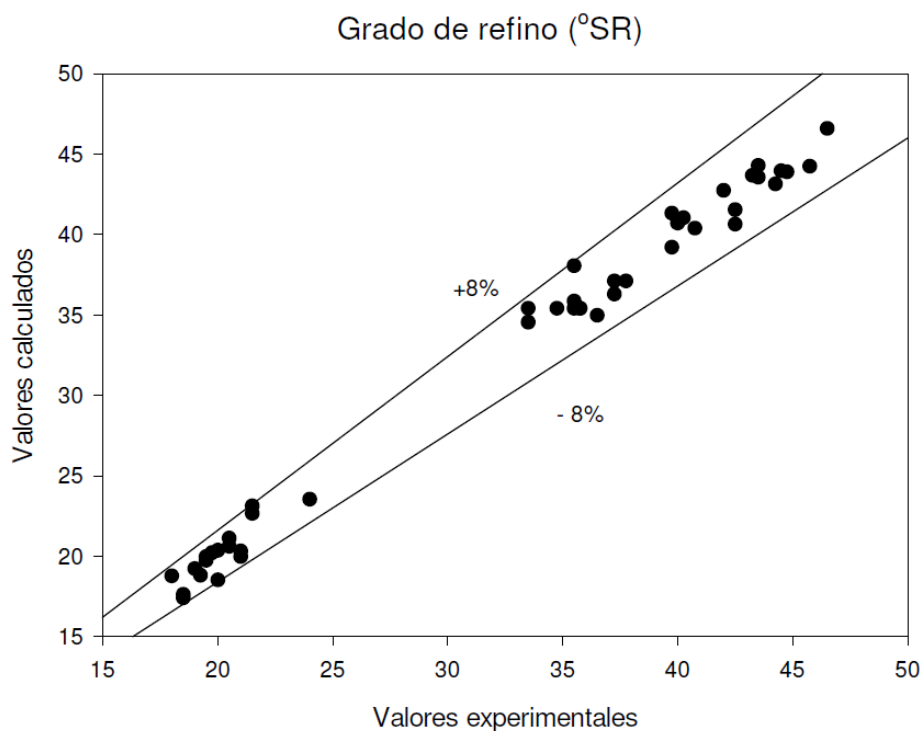


Figura VI.3.46. Grado de refino de las pastas de olivo blanqueadas con la mezcla de ácido peracético y peróxido de hidrógeno un una sola etapa calculados mediante la ecuación 6.72., frente a los valores experimentales

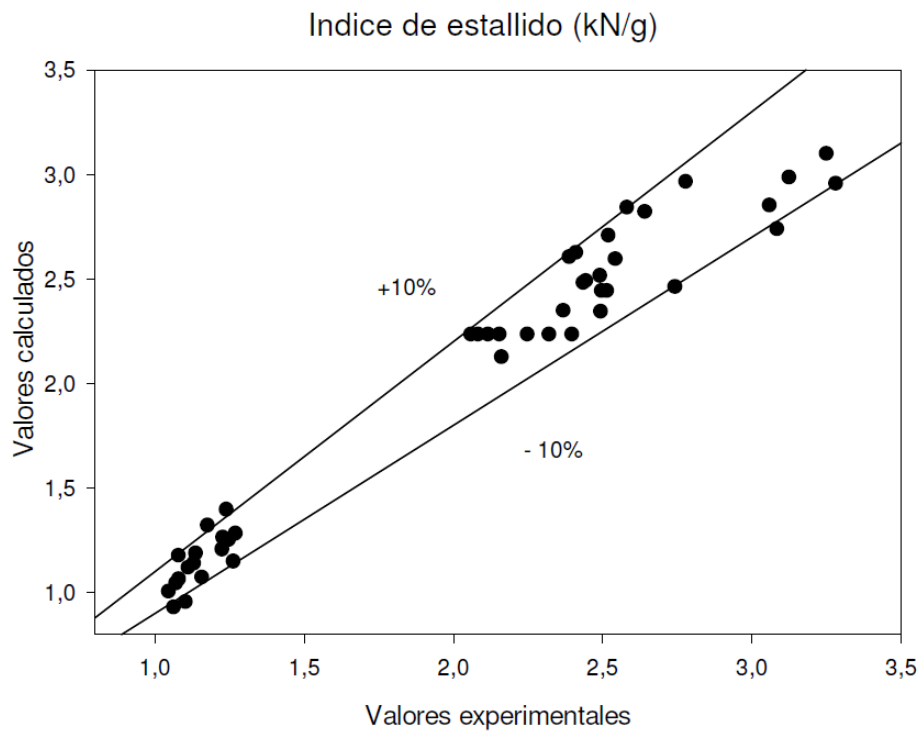


Figura VI.3.47. Índice de estallido de las pastas de olivo blanqueadas con la mezcla de ácido peracético y peróxido de hidrógeno un una sola etapa calculados mediante la ecuación 6.75., frente a los valores experimentales

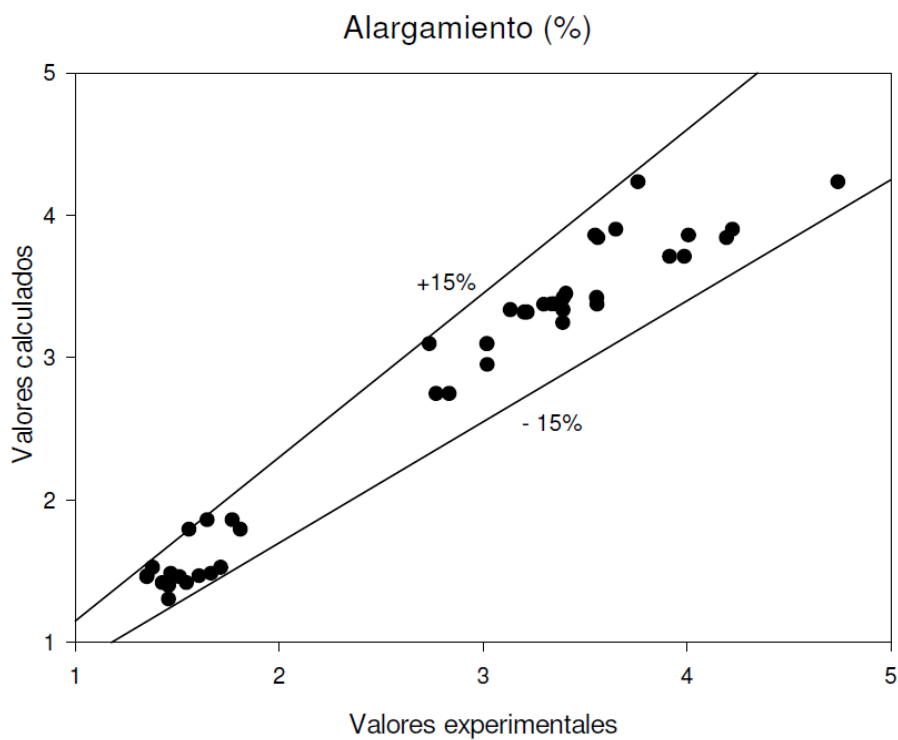


Figura VI.3.48. Alargamiento de las pastas de olivo blanqueadas con la mezcla de ácido peracético y peróxido de hidrógeno un una sola etapa calculados mediante la ecuación 6.76., frente a los valores experimentales

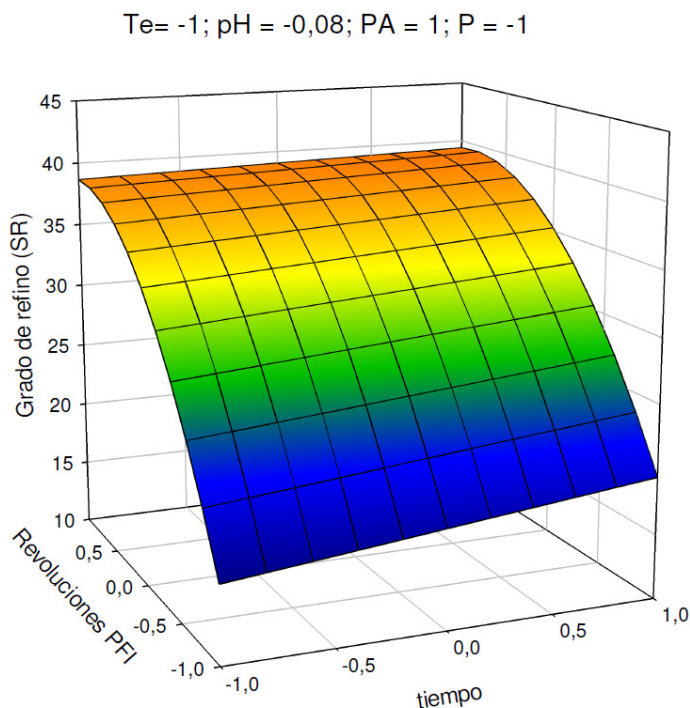


Figura VI.3.49. Variación de grado de refino de las pastas de olivo blanqueadas con la mezcla de ácido peracético y peróxido de hidrógeno en una sola etapa, con el tiempo y el número de revoluciones PFI, manteniendo otras variables independientes en sus valores óptimos (Modelo II)

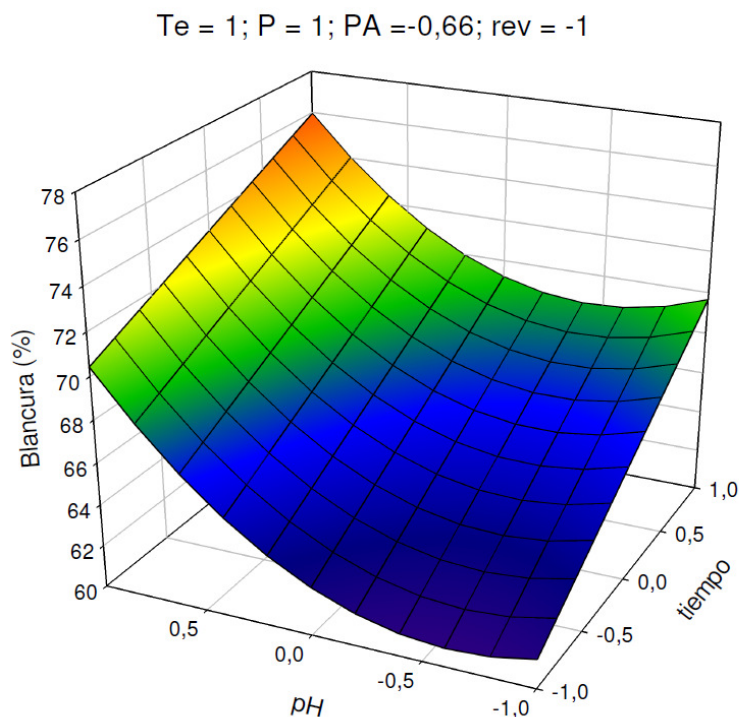


Figura VI.3.50. Variación de blancura de las pastas de olivo blanqueadas con la mezcla de ácido peracético y peróxido de hidrógeno en una sola etapa, con el tiempo y el pH, manteniendo otras variables independientes en sus valores óptimos (Modelo II)

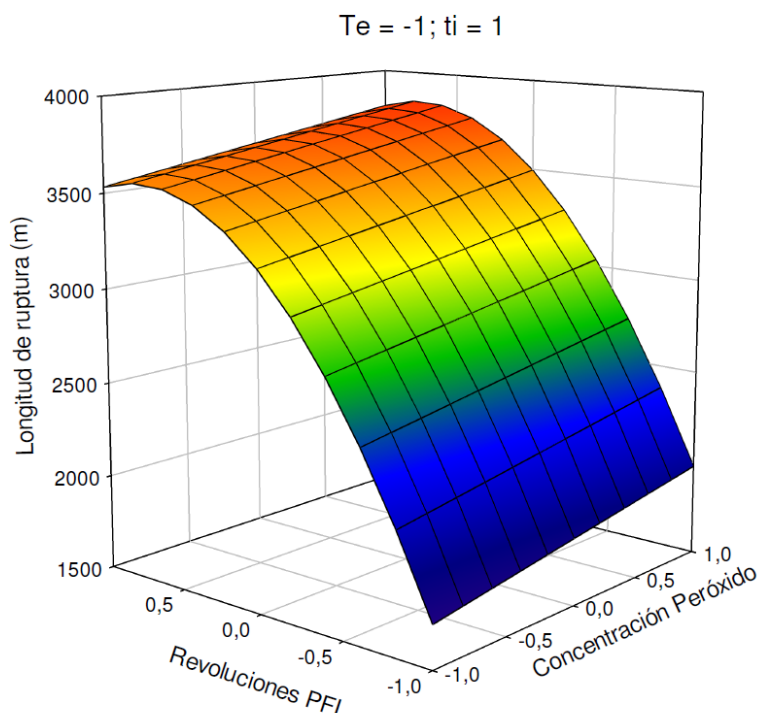


Figura VI.3.51. Variación de longitud de ruptura de las pastas de olivo blanqueadas con la mezcla de ácido peracético y peróxido de hidrógeno en una sola etapa, con la concentración de peróxido y el número de revoluciones PFI, manteniendo otras variables independientes en sus valores óptimos (Modelo II)

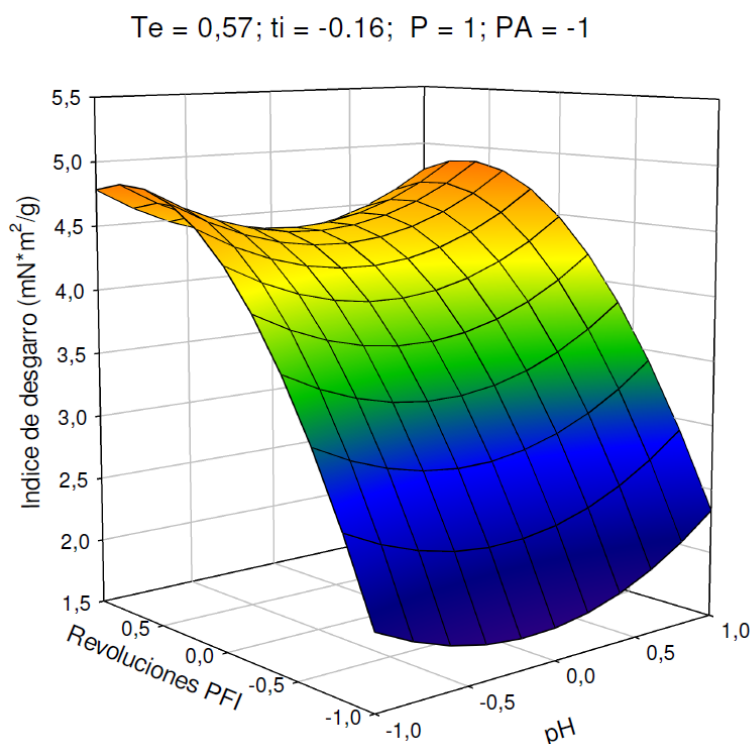


Figura VI.3.52. Variación de índice de desgarrar de las pastas de olivo blanqueadas con la mezcla de ácido peracético y peróxido de hidrógeno en una sola etapa, con el pH y el número de revoluciones PFI, manteniendo otras variables independientes en sus valores óptimos (Modelo II)

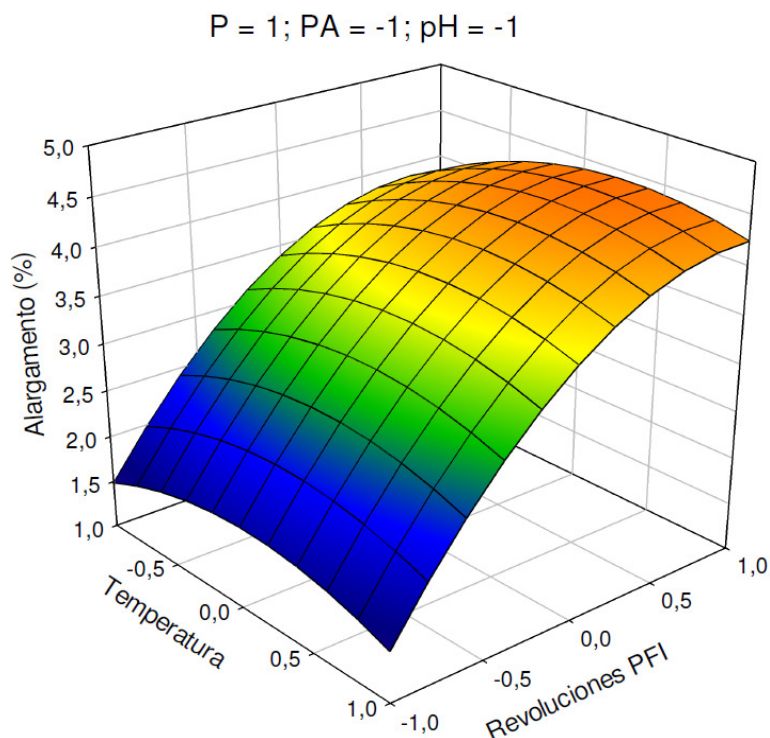


Figura VI.3.53. Variación de alargamiento de las pastas de olivo blanqueadas con la mezcla de ácido peracético y peróxido de hidrógeno en una sola etapa, con la temperatura y el número de revoluciones PFI, manteniendo otras variables independientes en sus valores óptimos (Modelo II)

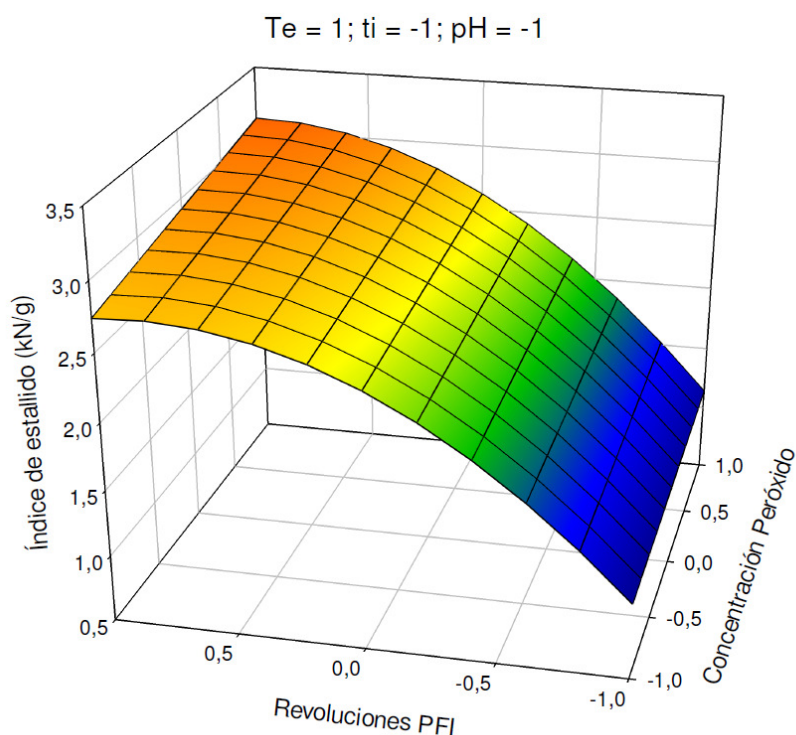


Figura VI.3.54. Variación de índice de estallido de las pastas de olivo blanqueadas con la mezcla de ácido peracético y peróxido de hidrógeno en una sola etapa, con la temperatura y el número de revoluciones PFI, manteniendo otras variables independientes en sus valores óptimos (Modelo II)

VI. 3.1.2.3.1. Condiciones de operación más favorables

De modo similar que en los apartados anteriores, atendiendo a la conjunción de la tabla VI.3.20. y VI.3.21., y de las distintas figuras (similares a las VI.3.49 a VI.3.54.) se pueden proponer varias alternativas para los valores de las variables de operación, de manera que se obtengan pastas y hojas de papel con características no muy alejadas de sus valores óptimos, y al mismo tiempo se reduzca el consumo de energía, reactivos y capital inmovilizado para las instalaciones industriales, al operar con valores de temperatura, tiempo, pH y concentraciones de peróxido de hidrógeno y ácido peracético menores que los máximos considerados:

- A)** Valores de la temperatura medio - altos (0,73), del tiempo altos (0,99), del pH altos (1), de la concentración de peróxido altos (1), de la de concentración de peracético medio altos (0,62), y de revoluciones PFI altos (0,88)
- B)** Valores de la temperatura medio – bajos (-0,34), del tiempo bajos (-1), del pH altos (0,8), de la concentración de peróxido bajos (-1), de la de concentración de peracético altos (1), y de revoluciones PFI bajos (-1)

Al simular, con los supuestos arriba señalados, el proceso de blanqueo mediante la aplicación de las ecuaciones 6.72. a 6.77., vinculados a cada caso considerado, se encuentran los valores correspondientes de las variables dependientes relacionadas con las pastas y con las hojas de papel obtenidas de ellas, que se presentan en la tabla VI.3.22. En dicha tabla también se encuentran las desviaciones porcentuales de las variables dependientes respecto a sus valores óptimos.

De acuerdo con la tabla VI.3.22, se puede observar que trabajar bajo las condiciones anteriores supone:

CASO A: Buenos resultados de los valores de resistencia de las hojas de papel: índice de desgarró (4,39 mNm²/g), longitud de ruptura (3666,34 m), alargamiento (3,94%), índice de estallido (2,84 kN/g), que en todos los casos considerados difieren en menos de un 10% de sus valores óptimos. La blancura (73,45%), se desvía en un 3% de su valor óptimo. Se obtiene las pastas con un mayor grado de refino (43,81 °SR), que sin embargo pueden procederse a elaboración de las hojas de papel.

CASO B: Se obtiene pasta con un valor favorable del grado de refino (17,56 °SR), que se desvía en menos de un 10% de su valor óptimo, lo que supone la mejora del proceso de la elaboración de hojas de papel. La blancura de las pastas es reducida (64,29%), desviándose en un 15% de su valor óptimo. Asimismo, las hojas de papel presentan peores características mecánicas que en el supuesto anterior. No obstante, este caso supone un adicional ahorro de energía, puesto que se aplica condiciones menos exigentes de la temperatura (64,85 °C) y de

concentración de peróxido (1% s.p.s.), en el tiempo mínimo (30 min.), eliminando además el proceso de refinado de las pastas.

Tabla VI.3.22. Valores de las variables dependientes consideradas en el blanqueo de las pastas y sus desviaciones respecto a los valores óptimos, al operar bajo las condiciones de operación que se especifican (Modelo II)

| Variable dependiente | | Valor de la variable dependiente y desviación respecto a su valor óptimo | |
|----------------------|------------|--|---------|
| | | Caso a | Caso b |
| SR | Valor | 43,81 | 17,56 |
| | Desviación | 174,45 | 10,00 |
| ID | Valor | 4,39 | 1,85 |
| | Desviación | 10,00 | 62,01 |
| LR | Valor | 3666,34 | 1600,11 |
| | Desviación | 4,31 | 58,24 |
| AL | Valor | 3,94 | 1,86 |
| | Desviación | 10,00 | 57,53 |
| IE | Valor | 2,84 | 1,11 |
| | Desviación | 8,38 | 64,31 |
| IB | Valor | 73,45 | 64,29 |
| | Desviación | 3,30 | 15,35 |

Caso a: Temperatura =80,9°C; tiempo = 149,5 min.; pH = 11; concentración de peróxido = 4%; concentración de peracético = 5,23%, refino = 939 revoluciones PFI

Caso b: Temperatura,= 64,85°C; tiempo = 30min.; pH = 10,8; concentración de peróxido = 1%; concentración de peracético = 6%, refino = 0 revoluciones PFI

VI.3.1.2.4. Propiedades de las pastas y de hojas de papel refinadas a 500, 750, 1000 revoluciones PFI (Modelo III)

Los valores considerados de las pastas refinadas a 500, 750, 1000 revoluciones PFI, para las variables independientes de operación elegidas (temperatura, tiempo de proceso, pH y concentración de ácido peracético, concentración de peróxido de hidrógeno, revoluciones PFI), para los cuarenticinco experimentos que requiere el diseño factorial de experimentos seguido, se presentan en la tabla VI.3.23. Estos valores corresponden a los valores normalizados que se presentan en la tabla VI.3.18., del apartado anterior (VI.3.1.2.3.).

Los resultados obtenidos para las variables que caracterizan a las pastas celulósicas obtenidas y a las hojas de papel correspondientes (grado de refino, índice de blancura, índice de desgarrar, índice de estallido, alargamiento, longitud de ruptura) se presentan en la tabla VI.3.24.

Los valores presentados en dichas tablas en la mayoría de los casos, difieren en menos del 10% de sus valores medios, obtenidos en tres determinaciones distintas en otros tantos experimentos, en cada caso.

Se actúa de forma indicada en los apartados anteriores, con el fin de obtener ecuaciones que relacionan las variables dependientes con las de operación.

La selección de los términos estadísticamente significativos del modelo polinómico utilizado se desarrolla con el criterio de poseer un valor de F (de Snedecor) mayor de 4 y un nivel significación “p” asociado al t-Student, considerando que los intervalos de confianza al 95% para los coeficientes de cada variable o parámetro constante de los modelos, no incluyan al cero.

Al ajustar los datos experimentales a un modelo polinómico de segundo grado mediante un programa de regresión múltiple, para las distintas variables dependientes, las ecuaciones relacionadas con las propiedades de las pastas y de hojas de papel resultantes son las siguientes:

| | | |
|------------|--|-------|
| SR= | $39.1332+1.0662X_{Pe}+3.1029X_{rev}+1.8978X_{PA}^2-1.7272X_{rev}^2-0.5703X_{ti}X_{pH}+0.8984X_{ti}X_{PA}-0.5547X_{pH}X_{rev}$ | 6.78. |
| ID= | $4.0636+0.0870X_{Te}+0.3131X_{rev}-0.1896X_{Te}^2-0.1309X_{Te}X_{PA}$ | 6.79. |
| LR= | $3.426.2100+87.2313X_{Te}+140.0805X_P-68.1362X_{PA}+130.6985X_{rev}+376.5637X_{PA}^2-339.0907X_{rev}^2-107.3998X_{Te}X_{ti}-104.7199X_{Te}X_{PA}+83.1244X_{ti}X_{PA}-105.6964X_{pH}X_{PA}+68.2580X_PX_{rev}$ | 6.80. |
| AL= | $3.3620-0.1093X_{ti}+0.1735X_P-0.0580X_{PA}+0.3101X_{rev}+0.2592X_{PA}^2-0.2323X_{rev}^2-0.1265X_{Te}X_{ti}+0.0857X_{Te}X_{pH}-0.1461X_{Te}X_{PA}+0.0609X_{Te}X_{rev}-0.0836X_{pH}X_{PA}+0.0906X_PX_{rev}-0.0593X_{PA}X_{rev}$ | 6.81. |
| IE= | $2.5113+0.0565X_{Te}-0.0549X_{ti}-0.0506X_{pH}+0.1300X_P+0.2154X_{rev}+0.2529X_{PA}^2-0.2510X_{rev}^2-0.0912X_{Te}X_{ti}-0.0598X_{Te}X_{PA}+0.0522X_{Te}X_{rev}-0.0651X_{pH}X_{PA}+0.0514X_PX_{rev}$ | 6.82. |
| IB= | $60.9102+1.6244X_{Te}+2.3068X_{ti}+2.7452X_{pH}+0.5868X_{Pe}+2.2835X_{PA}+2.6293X_{pH}^2-0.7262X_{ti}X_{pH}+0.8930X_{ti}X_{PA}+1.0669X_{pH}X_{Pe}-0.8360X_{Pe}X_{PA}$ | 6.83. |

Donde SR representa el grado de refino ($^{\circ}$ SR), IB la blancura de las hojas (%), ID el índice de desgarró (mNm^2/g), LR la longitud de ruptura (m), IE el índice de estallido (kN/g), AL el alargamiento (%), X_{T_e} la temperatura normalizada, X_{t_i} el tiempo de proceso normalizado, X_{pH} el pH normalizado, X_P la concentración de peróxido de hidrógeno normalizada, y X_{PA} la concentración de ácido peracético normalizada.

En la tabla VI.3.25., se presentan los valores de F de Snedecor, los mayores de p, los menores de t de Student, r múltiple y r cuadrado para las ecuaciones anteriores.

Los valores estimados mediante las ecuaciones anteriores, en la mayoría de los casos, reproducen los resultados experimentales de las distintas variables dependientes consideradas para las pastas, con errores menores del 5% para la blancura, del 9% para el alargamiento, y del 10% para el índice de estallido y de desgarró, para la longitud de ruptura, y para el grado de refino. Estos resultados se puede observar en las figuras VI.3.55.-VI.3.60.

De forma semejante a los estudios anteriormente analizados, en la tabla VI.3.26., se determina los valores óptimos y los correspondientes valores requeridos para las variables independientes, encontrados al utilizar la programación no lineal múltiple, mediante el método de More y Toraldo, señalado en los apartados precedentes.

En la tabla VI.3.27., se muestran los valores de los porcentajes de desviaciones máximas respecto a sus valores óptimos calculados para las variables dependientes consideradas. De este modo se puede determinar qué variables independientes influyen en mayor o menor medida sobre las variables dependientes consideradas.

De la observación de la tabla anterior y de las figuras VI.3.61. a VI.3.66., podemos de forma general derivar, que el número de revoluciones PFI aplicados es la variable que repercute en la mayor medida sobre los valores de grado de refino (22,86%), índice de desgarró (14,11%), alargamiento (22,2%) e índice de estallido (20,52%). Asimismo podemos observar que la temperatura de operación emprende un papel importante sobre los valores de índice de desgarró (10,59%), longitud de ruptura (13,22%), alargamiento (17,87%), el índice de estallido (14,71%) y de blancura (4,42%). La concentración de ácido peracético es la variable que influye en la mayor medida sobre el valor de longitud de ruptura (15,6%). El pH de operación es la variable que en la mayor medida determina el valor de la blancura (10,65%).

De forma más detallada, para alcanzar el mínimo grado de refino (32° SR), conviene operar con los valores medios de la concentración de ácido peracético (0,24) y bajos (-1) de las otras variables de operación. La temperatura es la variable de operación, que en este caso no influye sobre el valor de esta variable dependiente. En la figura VI.3.61, se puede estimar la variación del grado de refino, a medida que aumenta la intensidad del refinado de las pastas.

Para obtener los valores óptimos de blancura (73,48%), he de aplicar condiciones más energéticas, manteniendo altos los valores de operación (1), en todos los casos, excluyendo el número de revoluciones PFI, puesto que esta variable no influye sobre el valor de la blancura. De forma similar que en los modelos precedentes, el pH es la variable del proceso que más influye sobre la variación del valor de esta variable dependiente, tal y como se puede observar en la figura VI.3.62.

En cuanto a las propiedades de resistencia de hojas de papel obtenidas, de acuerdo con la tabla VI.3.20 y con las ecuaciones 6.78. a 6.83, para obtener el valor óptimo de longitud de ruptura (4528,36 m), de alargamiento (4,69%), y de índice de estallido (3,27 kN/g) conviene operar en los valores altos (1) de temperatura, pH y de concentración de peróxido, y bajos (-1) de tiempo y de concentración de peracético. Como se puede observar en la tabla VI.3.26. y en las figuras VI.3.63. a VI.3.65., la diferencia de las condiciones óptimas de las variables analizadas está marcada por la intensidad de refinado de las pastas, que debe ser alto (1) para el alargamiento, medio alto para la longitud de ruptura (0,29) y para el índice de estallido (0,64).

En cuanto al índice de desgarró, el valor óptimo (4,44 mNm²/g), se obtiene realizando el proceso de blanqueo en la temperatura medio alta (0,58), concentración de ácido peracético baja (-1) y aplicando un extenso refinado de las pastas (1), los valores del tiempo, del pH y de la concentración de peróxido no repercuten sobre el valor de esta variable dependiente.

A la vista de esos resultados, de acuerdo con la ecuación 6.79. y con la gráfica VI.3.66., se deduce que si se operase en la temperatura máxima de operación considerada (1), el valor de índice de desgarró, se desviaría en 1% de su valor óptimo. De esta forma, se puede encontrar las condiciones de operación más cercanas a las óptimas, y obtener las hojas de papel de elevadas propiedades de resistencia.

Tabla VI.3.23. Valores de las variables de operación utilizados en el diseño de experimentos empleado en el blanqueo y refinado de las pastas (Modelo III)

| ENSAYO | Te (°C) | ti (min) | pH | P (%) | PA (%) | Rev. |
|--------|---------|----------|----|-------|--------|------|
| 1 | 85 | 150 | 11 | 4 | 6 | 500 |
| 2 | 85 | 150 | 11 | 1 | 2 | 500 |
| 3 | 85 | 150 | 9 | 4 | 2 | 500 |
| 4 | 85 | 150 | 9 | 1 | 6 | 500 |
| 5 | 85 | 30 | 11 | 4 | 2 | 500 |
| 6 | 85 | 30 | 11 | 1 | 6 | 500 |
| 7 | 85 | 30 | 9 | 4 | 6 | 500 |
| 8 | 85 | 30 | 9 | 1 | 2 | 500 |
| 9 | 55 | 150 | 11 | 4 | 2 | 500 |
| 10 | 55 | 150 | 11 | 1 | 6 | 500 |
| 11 | 55 | 150 | 9 | 4 | 6 | 500 |
| 12 | 55 | 150 | 9 | 1 | 2 | 500 |
| 13 | 55 | 30 | 11 | 4 | 6 | 500 |
| 14 | 55 | 30 | 11 | 1 | 2 | 500 |
| 15 | 55 | 30 | 9 | 4 | 2 | 500 |
| 16 | 55 | 30 | 9 | 1 | 6 | 500 |
| 17 | 70 | 90 | 10 | 2,5 | 4 | 500 |
| 18 | 85 | 90 | 10 | 2,5 | 4 | 750 |
| 19 | 55 | 90 | 10 | 2,5 | 4 | 750 |
| 20 | 70 | 150 | 10 | 2,5 | 4 | 750 |
| 21 | 70 | 30 | 10 | 2,5 | 4 | 750 |
| 22 | 70 | 90 | 11 | 2,5 | 4 | 750 |
| 23 | 70 | 90 | 9 | 2,5 | 4 | 750 |
| 24 | 70 | 90 | 10 | 4 | 4 | 750 |
| 25 | 70 | 90 | 10 | 1 | 4 | 750 |
| 26 | 70 | 90 | 10 | 2,5 | 6 | 750 |
| 27 | 70 | 90 | 10 | 2,5 | 2 | 750 |
| 28 | 70 | 90 | 10 | 2,5 | 4 | 750 |
| 29 | 85 | 150 | 11 | 4 | 6 | 1000 |
| 30 | 85 | 150 | 11 | 1 | 2 | 1000 |
| 31 | 85 | 150 | 9 | 4 | 2 | 1000 |
| 32 | 85 | 150 | 9 | 1 | 6 | 1000 |
| 33 | 85 | 30 | 11 | 4 | 2 | 1000 |
| 34 | 85 | 30 | 11 | 1 | 6 | 1000 |
| 35 | 85 | 30 | 9 | 4 | 6 | 1000 |
| 36 | 85 | 30 | 9 | 1 | 2 | 1000 |
| 37 | 55 | 150 | 11 | 4 | 2 | 1000 |
| 38 | 55 | 150 | 11 | 1 | 6 | 1000 |
| 39 | 55 | 150 | 9 | 4 | 6 | 1000 |
| 40 | 55 | 150 | 9 | 1 | 2 | 1000 |
| 41 | 55 | 30 | 11 | 4 | 6 | 1000 |
| 42 | 55 | 30 | 11 | 1 | 2 | 1000 |
| 43 | 55 | 30 | 9 | 4 | 2 | 1000 |
| 44 | 55 | 30 | 9 | 1 | 6 | 1000 |
| 45 | 70 | 90 | 10 | 2,5 | 4 | 1000 |

Te: Temperatura de trabajo; ti: Tiempo de operación; pH: pH fijado; PA: Porcentaje de ácido peracético respecto a peso de pasta seca; P: Porcentaje de ácido peracético respecto a peso de pasta seca; Rev; Número de revoluciones PFI

Tabla VI.3.24. Valores experimentales de las propiedades de las hojas de papel obtenidas a partir del blanqueo de las pastas de podas de olivo a la etanolamina con la mezcla de perborato sódico y ácido peracético, refinadas a (500, 750, 1000) revoluciones PFI (Modelo III)

| Ensayo | SR | ID | LR | AL | IE | IB |
|--------|-------|------|---------|------|------|-------|
| 1 | 37,75 | 3,22 | 3198,39 | 2,79 | 2,19 | 73,80 |
| 2 | 35,00 | 3,45 | 3224,42 | 2,87 | 2,15 | 65,07 |
| 3 | 37,25 | 3,99 | 3475,76 | 2,98 | 2,34 | 62,59 |
| 4 | 35,50 | 3,39 | 3070,02 | 2,53 | 2,13 | 70,73 |
| 5 | 39,00 | 3,86 | 3788,05 | 3,67 | 2,59 | 67,18 |
| 6 | 34,75 | 3,30 | 3161,38 | 3,16 | 2,23 | 66,58 |
| 7 | 36,50 | 3,57 | 3495,56 | 3,24 | 2,42 | 59,42 |
| 8 | 35,50 | 3,73 | 3429,54 | 3,20 | 2,34 | 57,24 |
| 9 | 37,00 | 3,56 | 3322,60 | 3,18 | 2,46 | 64,25 |
| 10 | 34,50 | 3,75 | 3251,32 | 2,93 | 2,16 | 68,75 |
| 11 | 37,50 | 3,75 | 3764,22 | 3,48 | 2,63 | 64,73 |
| 12 | 33,75 | 3,07 | 2972,62 | 2,84 | 2,09 | 57,94 |
| 13 | 36,00 | 3,22 | 3038,25 | 3,02 | 2,15 | 66,80 |
| 14 | 38,50 | 3,70 | 3487,06 | 3,01 | 2,30 | 58,98 |
| 15 | 34,25 | 3,41 | 2999,60 | 2,81 | 2,15 | 56,14 |
| 16 | 36,00 | 3,85 | 3452,36 | 3,37 | 2,35 | 58,96 |
| 17 | 34,75 | 3,88 | 3153,02 | 3,02 | 2,12 | 62,21 |
| 18 | 39,00 | 3,94 | 3435,17 | 3,29 | 2,54 | 64,20 |
| 19 | 39,00 | 3,63 | 3464,62 | 3,25 | 2,49 | 58,66 |
| 20 | 39,50 | 4,15 | 3527,30 | 3,39 | 2,52 | 60,74 |
| 21 | 37,50 | 3,91 | 3272,17 | 3,41 | 2,57 | 58,05 |
| 22 | 40,00 | 4,06 | 3306,01 | 3,31 | 2,37 | 66,90 |
| 23 | 41,00 | 4,16 | 3275,91 | 3,31 | 2,44 | 62,46 |
| 24 | 40,50 | 4,15 | 3775,83 | 3,67 | 2,75 | 59,79 |
| 25 | 36,50 | 3,98 | 3264,74 | 3,19 | 2,33 | 59,57 |
| 26 | 41,00 | 4,20 | 3843,19 | 3,70 | 2,79 | 58,61 |
| 27 | 41,00 | 4,20 | 3957,65 | 3,71 | 2,82 | 64,23 |
| 28 | 39,25 | 3,99 | 3318,86 | 3,28 | 2,51 | 61,91 |
| 29 | 45,75 | 4,02 | 3478,09 | 3,55 | 2,64 | 74,29 |
| 30 | 35,50 | 4,68 | 3790,21 | 3,92 | 2,74 | 63,06 |
| 31 | 42,00 | 4,34 | 3643,82 | 3,76 | 2,78 | 63,12 |
| 32 | 43,50 | 3,98 | 3257,23 | 3,13 | 2,39 | 70,70 |
| 33 | 46,50 | 4,70 | 4410,90 | 4,74 | 3,28 | 65,66 |
| 34 | 40,75 | 4,18 | 3284,11 | 3,39 | 2,54 | 66,10 |
| 35 | 44,25 | 4,54 | 4076,38 | 4,01 | 3,25 | 58,55 |
| 36 | 44,50 | 4,46 | 4035,07 | 3,99 | 3,08 | 56,25 |
| 37 | 39,75 | 3,99 | 3477,75 | 3,56 | 2,58 | 65,10 |
| 38 | 39,75 | 4,15 | 3250,63 | 3,35 | 2,43 | 68,77 |
| 39 | 44,75 | 4,22 | 4092,86 | 4,22 | 3,12 | 62,86 |
| 40 | 42,50 | 3,95 | 3226,69 | 3,20 | 2,41 | 57,59 |
| 41 | 43,25 | 4,11 | 3274,16 | 3,65 | 2,52 | 66,36 |
| 42 | 42,50 | 3,80 | 3227,56 | 3,22 | 2,37 | 59,19 |
| 43 | 43,50 | 4,30 | 3910,72 | 4,19 | 3,06 | 54,51 |
| 44 | 40,25 | 3,92 | 3075,23 | 3,34 | 2,44 | 59,71 |
| 45 | 40,00 | 4,01 | 3216,51 | 3,41 | 2,49 | 62,03 |

SR: Grado de refino (°SR), IB: Blancura (%), ID: Índice de desgarro (mNm²/g), (%), LR: Longitud de ruptura (m), IE: Índice de estallido (kN/g), AL: Alargamiento (%)

Tabla VI.3.25. Valores de parámetros estadísticos para las ecuaciones que relacionan las variables dependientes de las pastas blanqueadas con las variables de operación

| Variable dependiente | Parámetros estadísticos | | | | |
|----------------------|-------------------------|--------|----------------|---------|----------------|
| | F de Snedecor | P < | T de Student > | R mult. | R ² |
| SR | 27,53 | 0,0415 | 2,1100 | 0,9159 | 0,8389 |
| ID | 25,67 | 0,0192 | 2,4400 | 0,8483 | 0,7197 |
| LR | 9,12 | 0,0506 | 2,0300 | 0,8675 | 0,7525 |
| AL | 21,62 | 0,0445 | 2,0900 | 0,9490 | 0,9006 |
| IE | 15,66 | 0,0380 | 2,1600 | 0,9244 | 0,8545 |
| IB | 31,31 | 0,0484 | 2,0500 | 0,9498 | 0,9021 |

Tabla VI.3.26. Valores de las variables de operación en el blanqueo de pastas de olivo a la etanolamina con la mezcla de ácido peracético y peróxido de hidrógeno en una sola etapa, para obtener valores óptimos para las variables dependientes relacionadas con las pastas blanqueadas (Modelo III).

| Variable dependiente | Valor óptimo de la variable dependiente (máximo o mínimo*) | Valores normalizados de las variables independientes para obtener valores óptimos de las variables dependientes | | | | | |
|----------------------|--|---|----|----|----|------|------|
| | | Te | ti | pH | P | PA | Rev |
| SR* | 32,00 | | -1 | -1 | -1 | 0,24 | -1 |
| ID | 4,44 | 0,58 | | | | -1 | 1 |
| LR | 4528,35 | 1 | -1 | 1 | 1 | -1 | 0,29 |
| AL | 4,69 | 1 | -1 | 1 | 1 | -1 | 1 |
| IE | 3,2 | 1 | -1 | 1 | 1 | -1 | 0,64 |
| IB | 73,48 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | |

Tabla VI.3.27. Valores de las variaciones máximas de las variables dependientes al cambiar una variable de operación manteniendo los restantes en sus valores óptimos, expresados como porcentaje de desviación respecto al óptimo

| Variable dependiente | Valores normalizados de las variables independientes para obtener las desviaciones máxima de las variables dependientes respecto al óptimo, al variar una variable de operación manteniendo las restantes en sus valores óptimos | | | | | |
|----------------------|--|--------|--------|--------|--------|--------|
| | Te | ti | pH | P | PA | Rev |
| SR | 0,00% | 4,89% | 3,47% | 6,66% | 5,60% | 22,86% |
| ID | 10,59% | 0,00% | 0,00% | 0,00% | 3,39% | 14,11% |
| LR | 13,22% | 8,41% | 4,67% | 7,07% | 15,60% | 12,53% |
| AL | 17,87% | 10,05% | 7,22% | 11,26% | 15,39% | 22,20% |
| IE | 14,71% | 8,93% | 0,89% | 9,94% | 12,02% | 20,52% |
| IB | 4,42% | 6,73% | 10,65% | 2,23% | 3,94% | 0,00% |

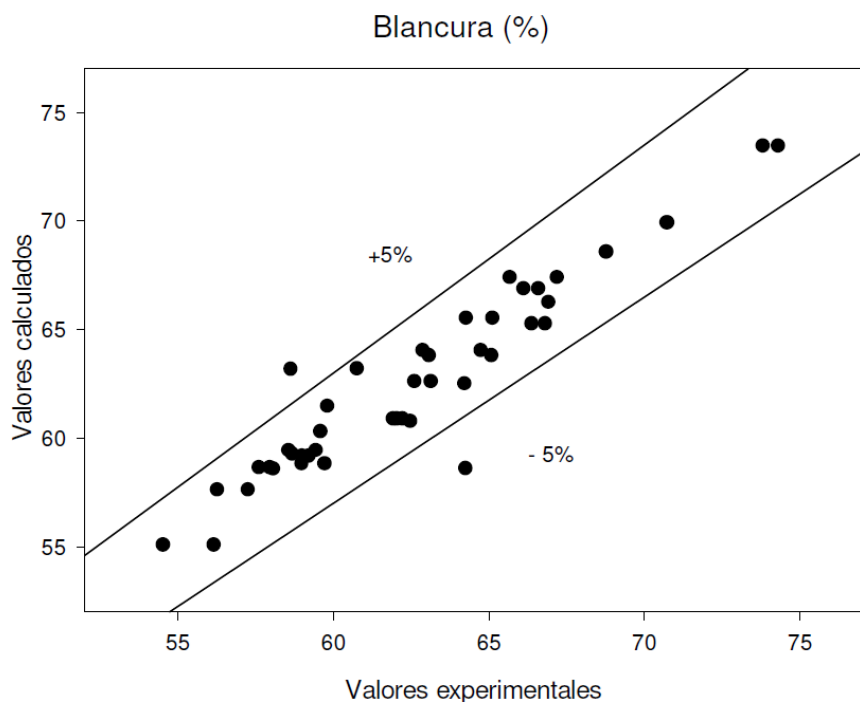


Figura VI.3.55. Blancura de las pastas de olivo blanqueadas con la mezcla de ácido peracético y peróxido de hidrógeno un una sola etapa calculados mediante la ecuación 6.83., frente a los valores experimentales

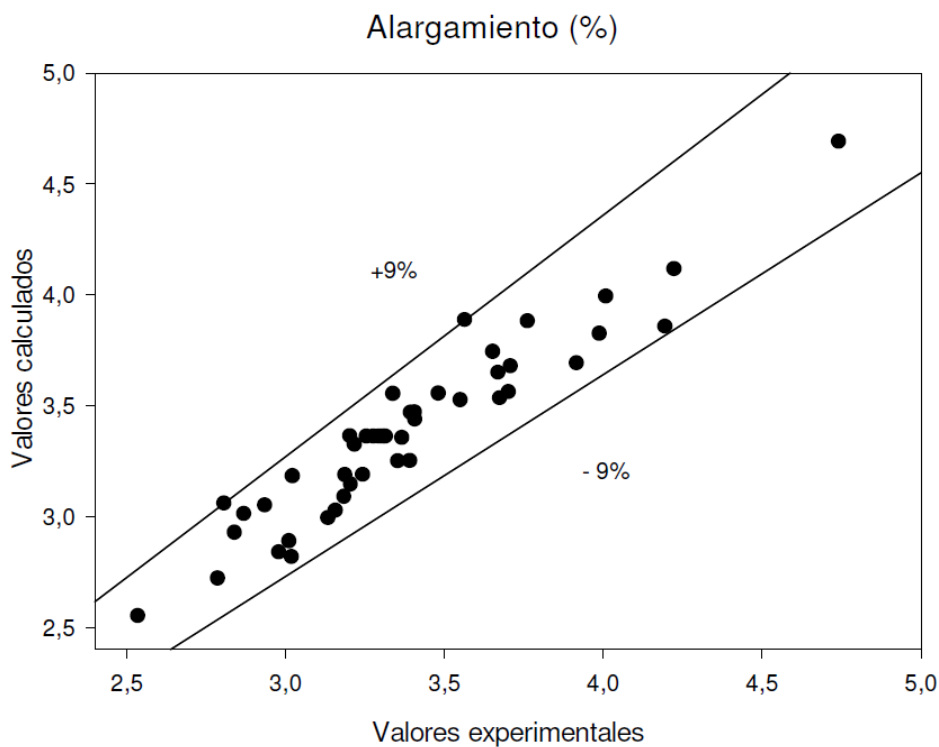


Figura VI.3.56. Alargamiento de las pastas de olivo blanqueadas con la mezcla de ácido peracético y peróxido de hidrógeno un una sola etapa calculados mediante la ecuación 6.81., frente a los valores experimentales

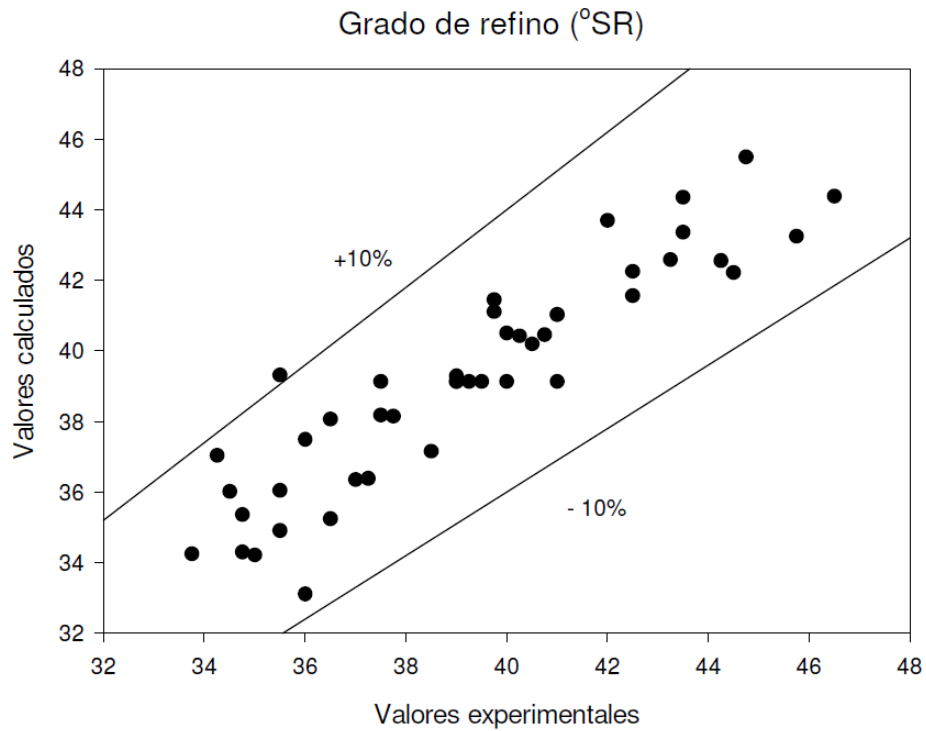


Figura VI.3.57. Grado de refino de las pastas de olivo blanqueadas con la mezcla de ácido peracético y peróxido de hidrógeno un una sola etapa calculados mediante la ecuación 6.78., frente a los valores experimentales

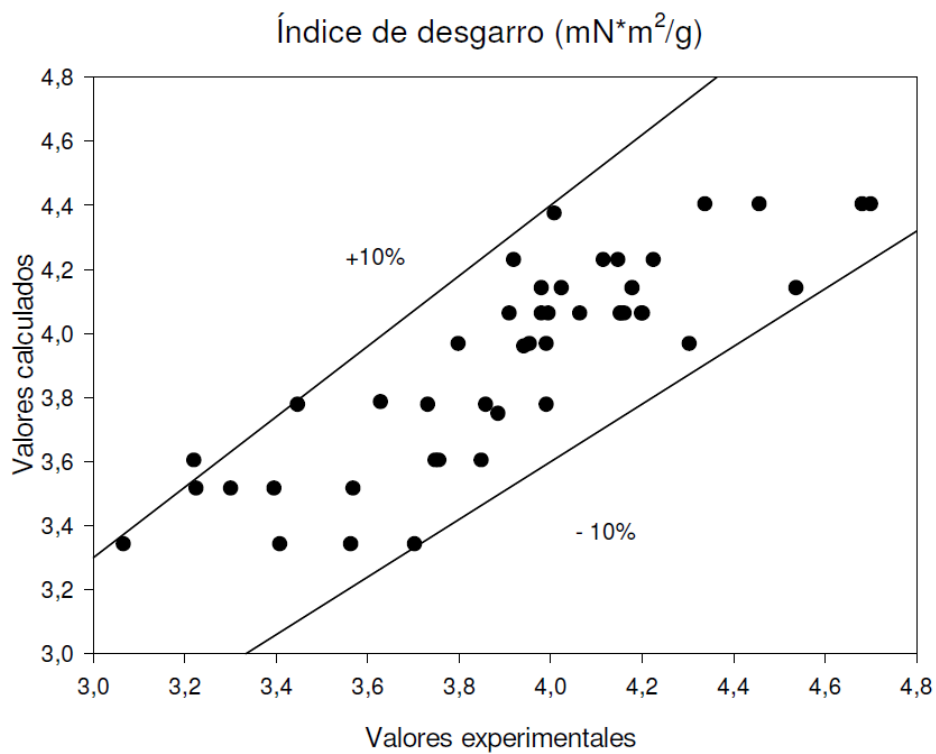


Figura VI.3.58. Índice de desgarro de las pastas de olivo blanqueadas con la mezcla de ácido peracético y peróxido de hidrógeno un una sola etapa calculados mediante la ecuación 6.79., frente a los valores experimentales

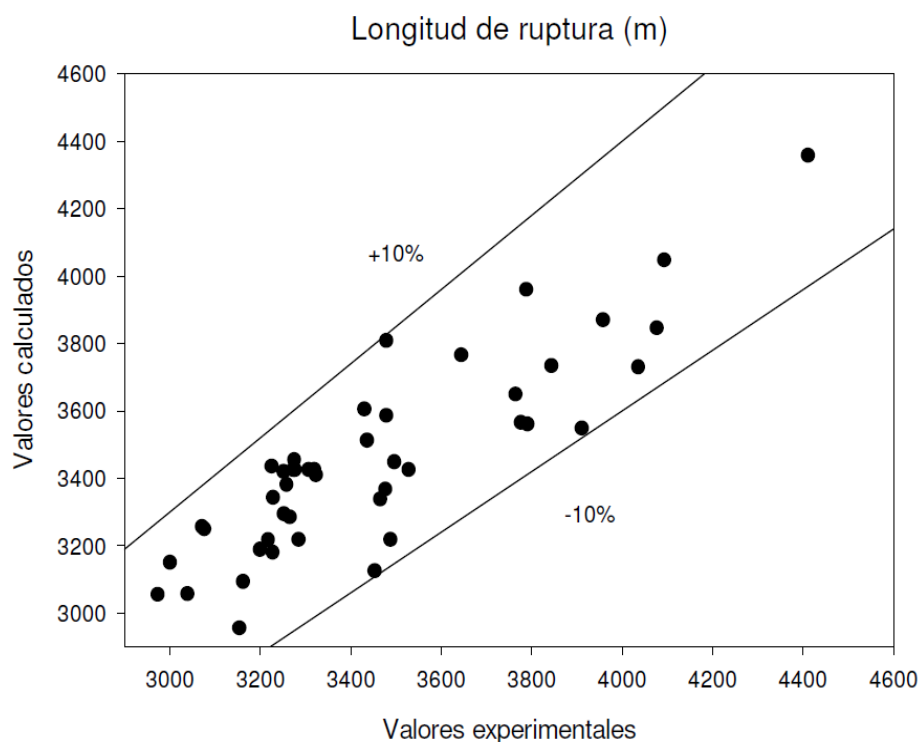


Figura VI.59. Longitud de ruptura de las pastas de olivo blanqueadas con la mezcla de ácido peracético y peróxido de hidrógeno un una sola etapa calculados mediante la ecuación 6.80., frente a los valores experimentales

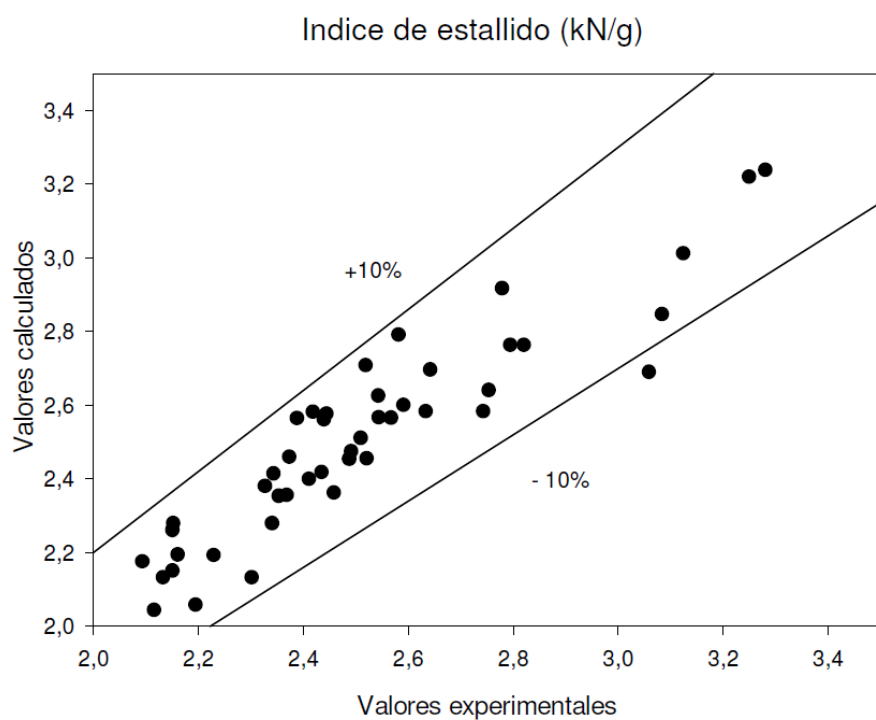


Figura VI.3.60. Índice de estallido de las pastas de olivo blanqueadas con la mezcla de ácido peracético y peróxido de hidrógeno un una sola etapa calculados mediante la ecuación 6.82., frente a los valores experimentales

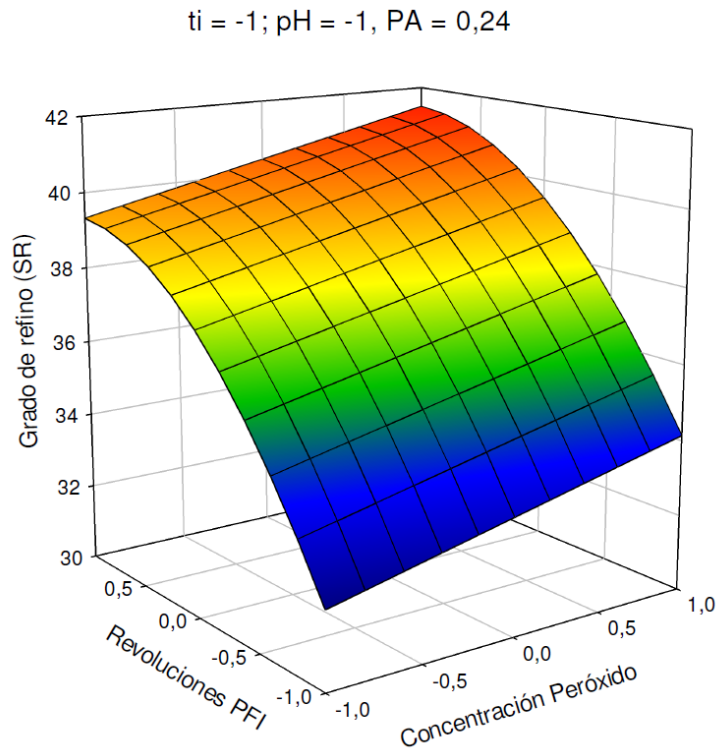


Figura VI.3.61. Variación de grado de refino de las pastas de olivo blanqueadas con la mezcla de ácido peracético y peróxido de hidrógeno en una sola etapa, con la concentración de peracético y el número de revoluciones PFI, manteniendo otras variables independientes en sus valores óptimos (Modelo III)

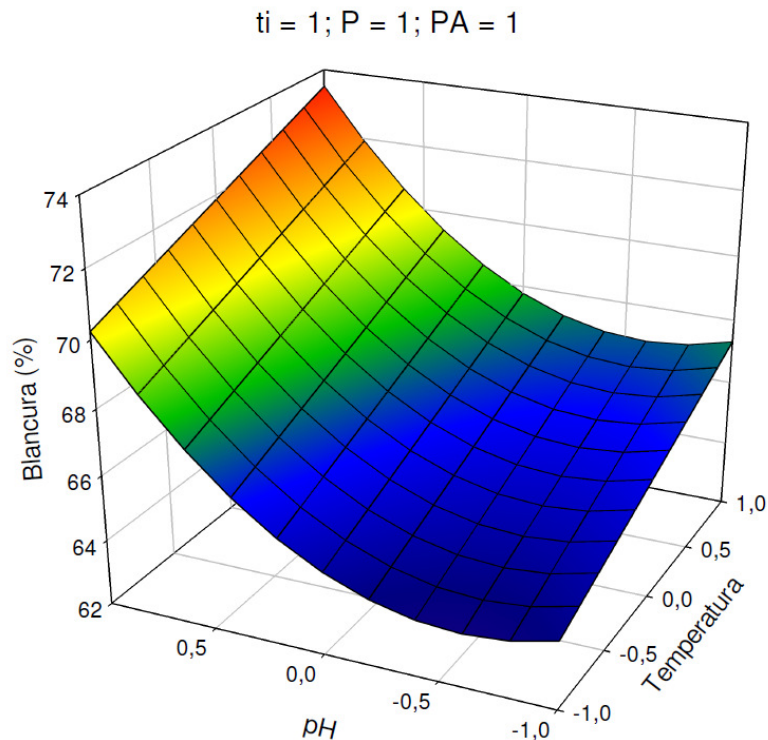


Figura VI.3.62. Variación de blancura de las pastas de olivo blanqueadas con la mezcla de ácido peracético y peróxido de hidrógeno en una sola etapa, con la temperatura y el pH, manteniendo otras variables independientes en sus valores óptimos (Modelo III)

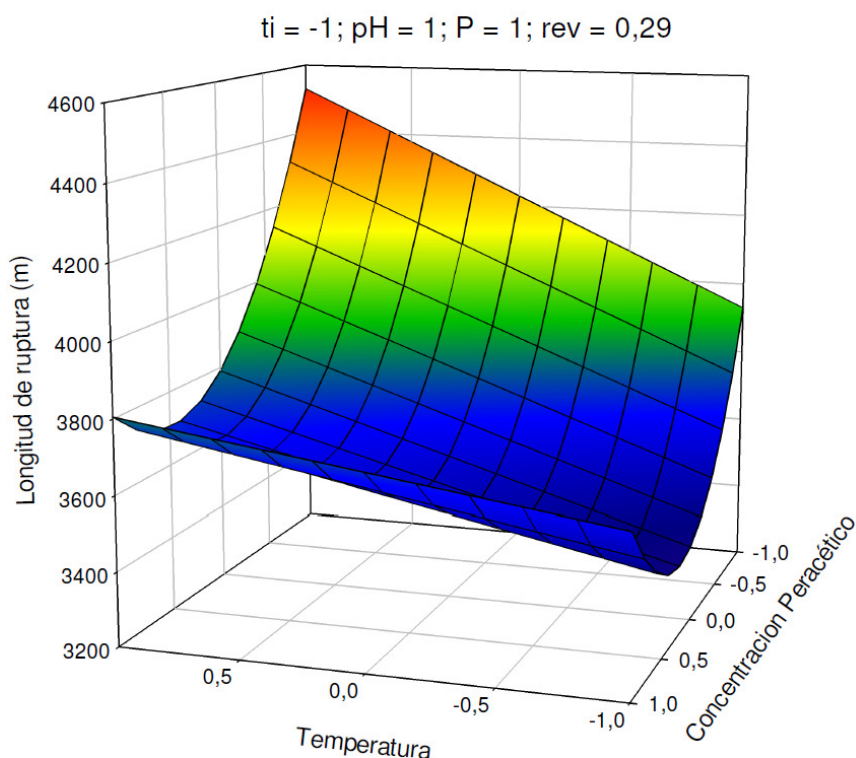


Figura VI.3.63. Variación de longitud de ruptura de las pastas de olivo blanqueadas con la mezcla de ácido peracético y peróxido de hidrógeno en una sola etapa, con la temperatura y la concentración de peracético, manteniendo otras variables independientes en sus valores óptimos (Modelo III)

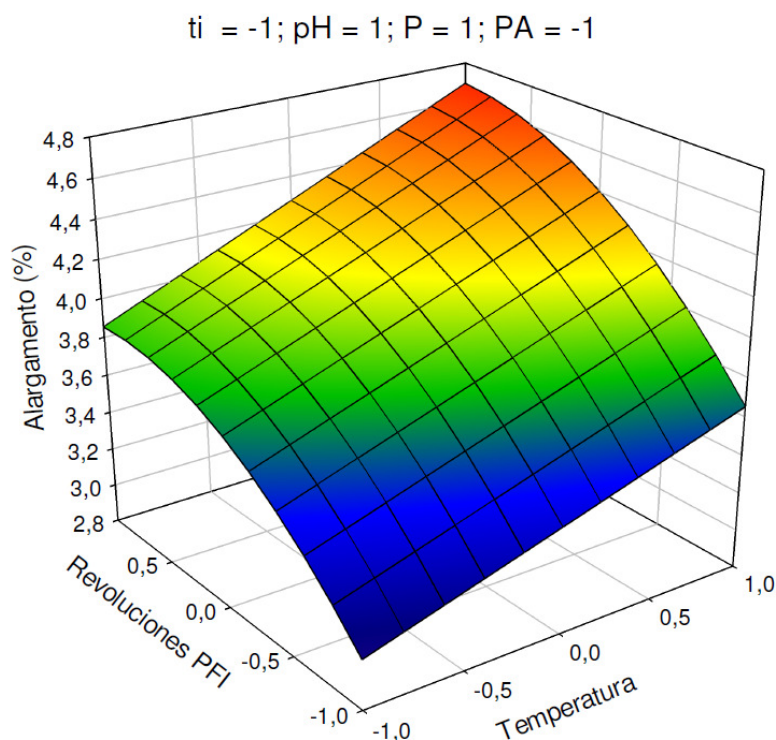


Figura VI.3.64. Variación de alargamiento de las pastas de olivo blanqueadas con la mezcla de ácido peracético y peróxido de hidrógeno en una sola etapa, con la temperatura el número de revoluciones PFI, manteniendo otras variables independientes en sus valores óptimos (Modelo III)

$t_i = -1$; $pH = 1$; $P = 1$; $PA = -1$

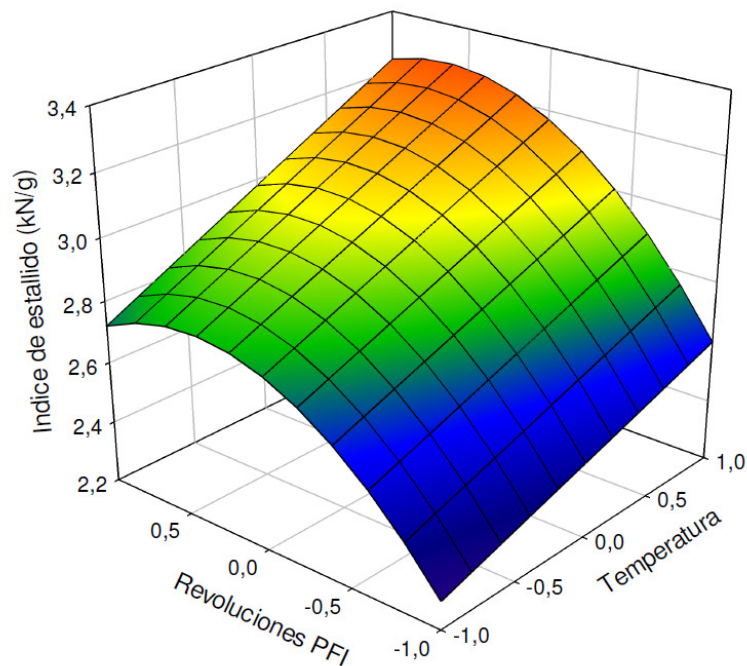


Figura VI.3.65. Variación de índice de estallido de las pastas de olivo blanqueadas con la mezcla de ácido peracético y peróxido de hidrógeno en una sola etapa, con la temperatura el número de revoluciones PFI, manteniendo otras variables independientes en sus valores óptimos (Modelo III)

$PA = -1$

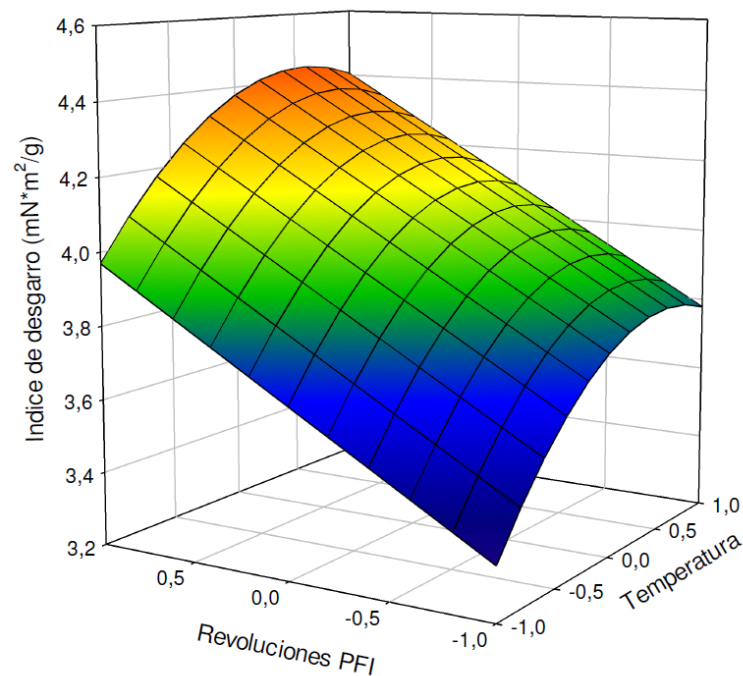


Figura VI.3.66. Variación de índice de desgarro de las pastas de olivo blanqueadas con la mezcla de ácido peracético y peróxido de hidrógeno en una sola etapa, con la temperatura el número de revoluciones PFI, manteniendo otras variables independientes en sus valores óptimos (Modelo III)

VI. 3.1.2.4.1. Condiciones de operación más favorables

De modo similar que en los apartados anteriores, atendiendo a la conjunción de la tabla VI.3.26. y VI.3.27., pueden proponerse varias alternativas para los valores de las variables de operación, de manera que se obtengan pastas y hojas de papel con características no muy alejadas de sus valores óptimos, y al mismo tiempo se reduzca el consumo de energía, reactivos y capital inmovilizado para las instalaciones industriales, al operar con valores de temperatura, tiempo, pH y concentraciones de peróxido de hidrógeno y ácido peracético menores que los máximos considerados:

- C)** Valores de la temperatura altos (1), del tiempo altos (0,91), del pH altos (1), de la concentración de peróxido altos (1), de la de concentración de peracético bajos (-1), y de revoluciones PFI altos (0,81)
- D)** Valores de la temperatura altos (1), del tiempo altos (1), del pH altos (1), de la concentración de peróxido bajos (-0,99), de la de concentración de peracético altos (0,81), y de revoluciones PFI bajos (-1)

Al simular, con los supuestos arriba señalados, el proceso de blanqueo mediante la aplicación de las ecuaciones 6.78. a 6.83., vinculados a cada caso considerado, se encuentran los valores correspondientes de las variables dependientes relacionadas con las pastas y con las hojas de papel obtenidas de ellas, que se presentan en la tabla VI.3.28. En dicha tabla también se encuentran las desviaciones porcentuales de las variables dependientes respecto a sus valores óptimos.

De acuerdo con la tabla VI.3.28, se puede observar que trabajar bajo las condiciones anteriores supone:

CASO A: Elevados resultados de los valores de índice de desgarro ($4,34 \text{ mNm}^2/\text{g}$), de índice de estallido ($2,99 \text{ kN/g}$), de longitud de ruptura ($4075,79 \text{ m}$) y de alargamiento ($4,22\%$), que difieren menos de un 2, 9, 10, 10% de sus valores óptimos, respectivamente. Se obtiene pasta con un elevado grado de blancura ($68,74\%$), que difiere un 7% de su valor óptimo. El valor del grado de refino es algo más alto ($41,7^\circ\text{SR}$), sin embargo las pastas son aptas para la elaboración de hojas de papel.

CASO B: Se obtiene pasta con un valor de grado de refino ($35,21^\circ\text{SR}$), que se desvía en menos de un 10% de su valor óptimo, lo que supone la mejora del proceso de la elaboración de hojas de papel. Estas condiciones proporcionan hojas de papel con peores valores de las propiedades físicas comparándolo con el supuesto anterior, sin embargo las pastas obtenidas son más blancas ($71,1\%$), puesto que la blancura se desvía en un 3% de su valor óptimo. Además la reducción del número de revoluciones PFI y de la concentración de peracético, proporciona un ahorro adicional del proceso.

Tabla VI.3.28. Valores de las variables dependientes consideradas en el blanqueo de las pastas y sus desviaciones respecto a los valores óptimos, al operar bajo las condiciones de operación que se especifican (Modelo III)

| Variable dependiente | | Valor de la variable dependiente y desviación respecto a su valor óptimo | |
|----------------------|------------|--|---------|
| | | Caso a | Caso b |
| SR | Valor | 41,70 | 35,21 |
| | Desviación | 30,28 | 10,00 |
| ID | Valor | 4,34 | 3,54 |
| | Desviación | 2,14 | 20,22 |
| LR | Valor | 4075,79 | 2954,03 |
| | Desviación | 9,99 | 34,77 |
| AL | Valor | 4,22 | 2,51 |
| | Desviación | 10,00 | 46,48 |
| IE | Valor | 2,99 | 1,84 |
| | Desviación | 8,74 | 43,79 |
| IB | Valor | 68,74 | 71,10 |
| | Desviación | 6,46 | 3,25 |

Caso a: temperatura =85°C; tiempo = 144,4 min.; pH = 11; concentración de peróxido = 4%; concentración de peracético = 2%, refino = 951,6 revoluciones PFI

Caso b: temperatura,= 85°C; tiempo =150min.; pH = 10,8; concentración de peróxido = 1%; concentración de peracético = 5,62, refino = 500 revoluciones PFI

VI.3.1.2.5. Propiedades de las pastas y de hojas de papel refinadas a 0, 500, 750, 1000 revoluciones PFI (Modelo IV)

Los valores considerados para las variables independientes de operación elegidas (temperatura, tiempo de proceso, pH, concentración de peróxido de hidrógeno, concentración de ácido peracético y número de revoluciones PFI), para los ochenta y dos experimentos que requiere el diseño factorial de experimentos seguido, junto con sus correspondientes valores normalizados, se presentan en la tabla VI.29. Como se puede observar en esta tabla, la variable independiente que corresponde al número de revoluciones PFI aplicado (0, 500, 750, 1000 PFI), corresponde al cuatro valores normalizados (-1; 0; 0,5; 1), respectivamente.

Los resultados obtenidos para las variables que caracterizan a las pastas celulósicas obtenidas y a las hojas de papel correspondientes (grado de refino, índice de blancura, índice de desgarro, índice de estallido, alargamiento, longitud de ruptura) corresponden a los resultados presentados en los apartados precedentes (VI.3.1.2.1., VI.3.1.2.2., VI.3.1.2.3., y VI.3.1.2.4.) .

La selección de los términos estadísticamente significativos del modelo polinómico utilizado se desarrolla con el criterio de poseer un valor de F (de Snedecor) mayor de 4 y un nivel significación “p” asociado al t-Student, considerando que los intervalos de confianza al 95% para los coeficientes de cada variable o parámetro constante de los modelos, no incluyan al cero. Para evitar la colinearidad entre variables independientes de los modelos de diseño utilizados el valor de tolerancia es mayor de 0,001.

Tabla VI.3.29. Valores de las variables de operación y sus correspondientes valores normalizados (Modelo IV)

| Valores normalizados | Variables de operación | | | | | |
|----------------------|------------------------|----------|----|-------|--------|-----------|
| | Te (°C) | ti (min) | pH | P (%) | PA (%) | Rev (PFI) |
| 1 | 85 | 150 | 11 | 4 | 6 | 1000 |
| 0 | 70 | 90 | 10 | 2,5 | 4 | 500 |
| -1 | 55 | 30 | 9 | 1 | 2 | 0 |
| 0,5 | | | | | | 750 |

Actuando de modo similar que en los apartados anteriores, se obtiene las siguientes ecuaciones relacionadas con las propiedades de las pastas y de hojas de papel resultantes:

$$\begin{aligned}
 \text{SR} &= 35.2055 + 0.3657X_{Te} + 0.8612X_P + 11.0117X_{rev} + 1.0937X_{pH}^2 - 4.9970X_{rev}^2 + 0.3906X_{Te}X_P - 0.4427X_{Ti}X_{pH} + 0.3698X_{Ti}X_P + 0.8073X_{Ti}X_{PA} - 0.5942X_{Ti}X_{rev} + 0.5365X_{pH}X_P - 0.5507X_{pH}X_{rev} + 0.5032X_PX_{rev} & 6.84. \\
 \text{ID} &= 3.7229 + 0.0619X_{Te} + 1.1952X_{rev} - 0.1130X_{Te}^2 - 0.6407X_{rev}^2 - 0.1016X_{Te}X_{PA} & 6.85. \\
 \text{LR} &= 3.200.4360 + 58.6409X_{Te} + 112.3899X_P + 892.1158X_{rev} + 147.0130X_{PA}^2 - 661.8604X_{rev}^2 - 85.5728X_{Te}X_{Ti} - 67.2761X_{Te}X_{PA} + 65.2760X_{Te}X_{rev} + 61.9727X_{Ti}X_{PA} - 67.1260X_{pH}X_{PA} - 78.9910X_{pH}X_{rev} + 79.1314X_PX_{rev} - 63.0267X_{PA}X_{rev} & 6.86. \\
 \text{AL} &= 3.0385 - 0.0690X_{Ti} + 0.1266X_P + 1.0692X_{rev} - 0.1347X_{Te}^2 + 0.2009X_{PA}^2 - 0.4986X_{rev}^2 - 0.0870X_{Te}X_{Ti} + 0.0584X_{Te}X_{pH} - 0.1132X_{Te}X_{PA} + 0.0832X_{Te}X_{rev} - 0.0595X_{pH}X_{PA} + 0.1181X_PX_{rev} - 0.0734X_{PA}X_{rev} & 6.87. \\
 \text{IE} &= 2.2388 + 0.0358X_{Te} - 0.0378X_{Ti} + 0.0996X_P + 0.7789X_{rev} + 0.0751X_{PA}^2 - 0.3726X_{rev}^2 - 0.0686X_{Te}X_{Ti} - 0.0404X_{Te}X_{PA} + 0.0513X_{Te}X_{rev} - 0.0447X_{Ti}X_{rev} - 0.0456X_{pH}X_{PA} - 0.0717X_{pH}X_{rev} + 0.0747X_PX_{rev} & 6.88. \\
 \text{IB} &= 60.4753 + 1.7549X_{Te} + 2.2843X_{Ti} + 2.7012X_{pH} + 0.6615X_P + 2.2357X_{PA} - 0.6198X_{rev} + 3.5094X_{pH}^2 + 0.4909X_{Te}X_{Ti} - 0.7055X_{Ti}X_{pH} + 0.9187X_{Ti}X_{PA} + 1.0382X_{pH}X_P - 0.7814X_PX_{PA} & 6.89.
 \end{aligned}$$

Donde SR representa el grado de refino ($^{\circ}\text{SR}$), IB la blancura de las hojas (%), ID el índice de desgarrar (mNm^2/g), LR la longitud de ruptura (m), IE el índice de estallido (kN/g), AL el alargamiento (%), X_{Te} la temperatura normalizada, X_{Ti} el tiempo de proceso normalizado, X_{pH} el pH normalizado, X_P la concentración de peróxido de hidrógeno normalizada, y X_{PA} la concentración de ácido peracético normalizada.

En la tabla VI.3.30., se presentan los valores de F de Snedecor, los mayores de p, los menores de t de Student, r múltiple, r cuadrado y t - tolerancia para las ecuaciones anteriores.

Los valores estimados mediante las ecuaciones anteriores, en la mayoría de los casos, reproducen los resultados experimentales de las distintas variables dependientes consideradas para las pastas y las hojas de papel, con errores menores del 5% para la blancura, del 8% para el grado de refino, y del 10% para el alargamiento, el índice de desgarrar, la longitud de ruptura. Estos resultados se puede observar en las figuras VI.3.67.-VI.3.72.

De forma semejante a los estudios anteriormente analizados, en la tabla VI.3.31., se determina los valores óptimos y los correspondientes valores requeridos para las variables independientes, encontrados al utilizar la programación no lineal múltiple, mediante el método de More y Toraldo, señalado en los apartados precedentes.

En la tabla VI.3.32., se muestran los valores de los porcentajes de desviaciones máximas respecto a sus valores óptimos calculados para las variables dependientes consideradas. De este modo se puede determinar qué variables independientes influyen en mayor o menor medida sobre las variables dependientes consideradas.

De la observación de la tabla anterior y de las figuras VI.3.73. a VI.3.79, podemos deducir, que el número de revoluciones PFI aplicados es la variable que repercute en mayor medida sobre los valores de grado de refino (144,31%), índice de desgarrar (55,15%), alargamiento (60,21%), índice de estallido (60,85%) y longitud de ruptura (49,50%). Asimismo podemos observar que

la temperatura de operación emprende un papel importante sobre los valores de alargamiento (15,31%) y de longitud de ruptura (12,49%), El pH de operación es la variable que en la mayor medida determina el valor de la blancura (10,65%).

De forma más detallada, para alcanzar el mínimo grado de refino (16,49°SR), conviene operar con los valores bajos (-1) de temperatura y de tiempo, altas concentraciones de peróxido y peracético (1), y el pH bajo (-0,7),

En la figura VI.3.73, se puede estimar la variación del grado de refino, a medida que aumenta la intensidad del refinado de las pastas y se reduce el tiempo de operación.

Para obtener el valor óptimos de blancura (75,2%), he de aplicar condiciones más energéticas, manteniendo altos los valores de las variables de operación (1), excluyendo al refinado de las pastas, que en este caso debe ser mínimo (-1), De forma similar que en los modelos precedentes, el pH es la variable del proceso que más influye sobre la variación del valor de esta variable dependiente, tal y como se puede observar en la figura VI.3.74.

En cuanto a las propiedades de resistencia de hojas de papel obtenidas, de acuerdo con la tabla VI.3.20 y con las ecuaciones 6.78. a 6.83, para obtener el valor óptimo de longitud de ruptura (4193,84 m), de alargamiento (4,46%), y de índice de estallido (3,21 kN/g) conviene operar en los valores altos (1) de temperatura, de concentración de peróxido, y bajos (-1) de tiempo. Como se puede observar en la tabla VI.3.32. y en las figuras VI.3.75. a VI.3.79., la variación del valor de las variables analizadas está marcada por la intensidad de refinado de las pastas, que debe ser alto (1) para el alargamiento y para el índice de estallido y elevado para la longitud de ruptura (0,77). Asimismo el pH de operación debe mantenerse en sus valores altos (-1) para la longitud de ruptura y alargamiento y bajos (-1) para el índice de estallido. La concentración de peracético debe permanecer mínima (-1) para la longitud de ruptura y el alargamiento, y elevada (1) para el índice de estallido.

En cuanto al índice de desgarr, el valor óptimo (4,34 mNm²/g), se obtiene realizando el proceso de blanqueo en la temperatura medio alta (0,72), concentración de ácido peracético baja (-1) y extenso refinado de las pastas (0,93), los valores del tiempo, pH y de la concentración de peróxido no repercuten sobre el valor de esta variable dependiente.

Tabla VI.3.30. Valores de parámetros estadísticos para las ecuaciones que relacionan las variables dependientes de las pastas blanqueadas con las variables de operación

| Variable dependiente | Parámetros estadísticos | | | | | |
|----------------------|-------------------------|--------|----------------|---------|---------|--------------|
| | F de Snedecor | P < | T de Student > | R mult. | R mult. | Tolerancia < |
| SR | 456,05 | 0,0207 | 2,3700 | 0,9943 | 0,9887 | 1 |
| ID | 353,76 | 0,0404 | 2,0900 | 0,9792 | 0,9588 | 1 |
| LR | 137,67 | 0,0380 | 2,1200 | 0,9815 | 0,9634 | 1 |
| AL | 142,56 | 0,0382 | 2,1100 | 0,9821 | 0,9646 | 1 |
| IE | 170,98 | 0,0428 | 2,0600 | 0,9850 | 0,9703 | 1 |
| IB | 66,97 | 0,0162 | 2,4700 | 0,9597 | 0,9209 | 1 |

Tabla VI.3.31. Valores de las variables de operación en el blanqueo de pastas de olivo a la etanolamina con la mezcla de ácido peracético y peróxido de hidrógeno en una sola etapa, para obtener valores óptimos para las variables dependientes relacionadas con las pastas blanqueadas (Modelo IV).

| Variable dependiente | Valor óptimo de la variable dependiente (máximo o mínimo*) | Valores normalizados de las variables independientes para obtener valores óptimos de las variables dependientes | | | | | |
|----------------------|--|---|----|-------|---|----|------|
| | | Te | ti | pH | P | PA | Rev |
| SR | 16,49 | -1 | -1 | -0,70 | 1 | 1 | -1 |
| ID | 4,34 | 0,72 | | | | -1 | 0,93 |
| LR | 4193,84 | 1 | -1 | 1 | 1 | -1 | 0,77 |
| AL | 4,46 | 1 | -1 | 1 | 1 | -1 | 1 |
| IE | 3,21 | 1 | -1 | -1 | 1 | 1 | 1 |
| IB | 75,20 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | -1 |

Tabla VI.3.32. Valores de las variaciones máximas de las variables dependientes al cambiar una variable de operación manteniendo los restantes en sus valores óptimos, expresados como porcentaje de desviación respecto al óptimo

| Variable dependiente | Valores normalizados de las variables independientes para obtener las desviaciones máxima de las variables dependientes respecto al óptimo, al variar una variable de operación manteniendo las restantes en sus valores óptimos | | | | | |
|----------------------|--|--------|--------|--------|--------|---------|
| | Te | ti | pH | P | PA | Rev |
| SR | 9,17% | 25,24% | 14,59% | 4,95% | 0,00% | 144,31% |
| ID | 7,73% | 0,00% | 0,00% | 0,00% | 3,39% | 55,15% |
| LR | 12,49% | 7,04% | 0,30% | 8,27% | 9,23% | 49,50% |
| AL | 15,31% | 6,99% | 5,28% | 10,96% | 11,70% | 60,21% |
| IE | 7,18% | 9,42% | 7,31% | 10,86% | 2,50% | 60,85% |
| IB | 5,97% | 7,95% | 10,96% | 2,44% | 3,87% | 1,65% |

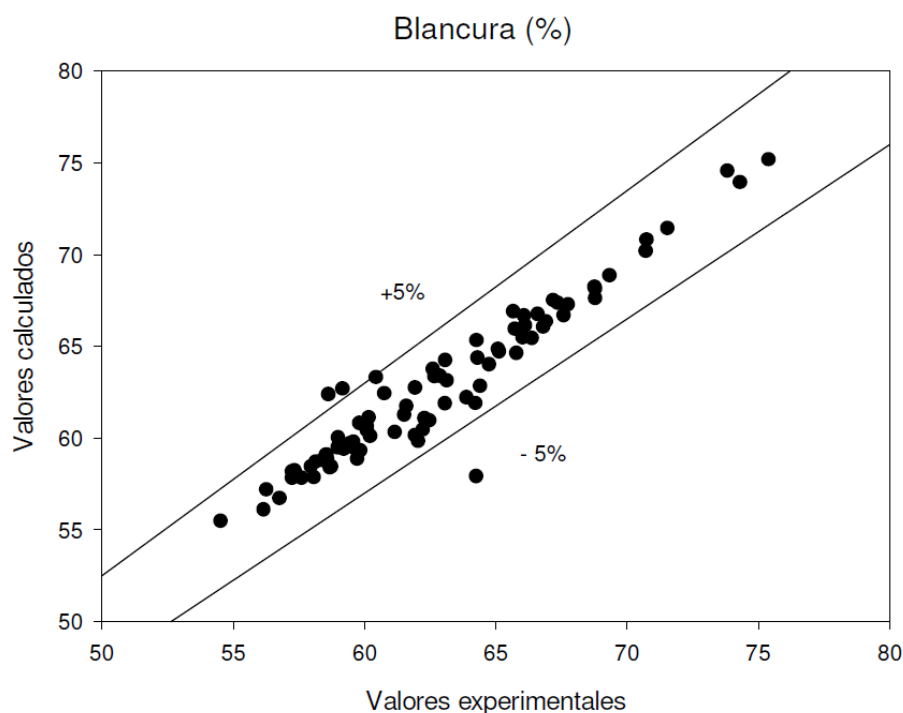


Figura VI.3.67. Blancura de las pastas de olivo blanqueadas con la mezcla de ácido peracético y peróxido de hidrógeno un una sola etapa calculados mediante la ecuación 6.89., frente a los valores experimentales

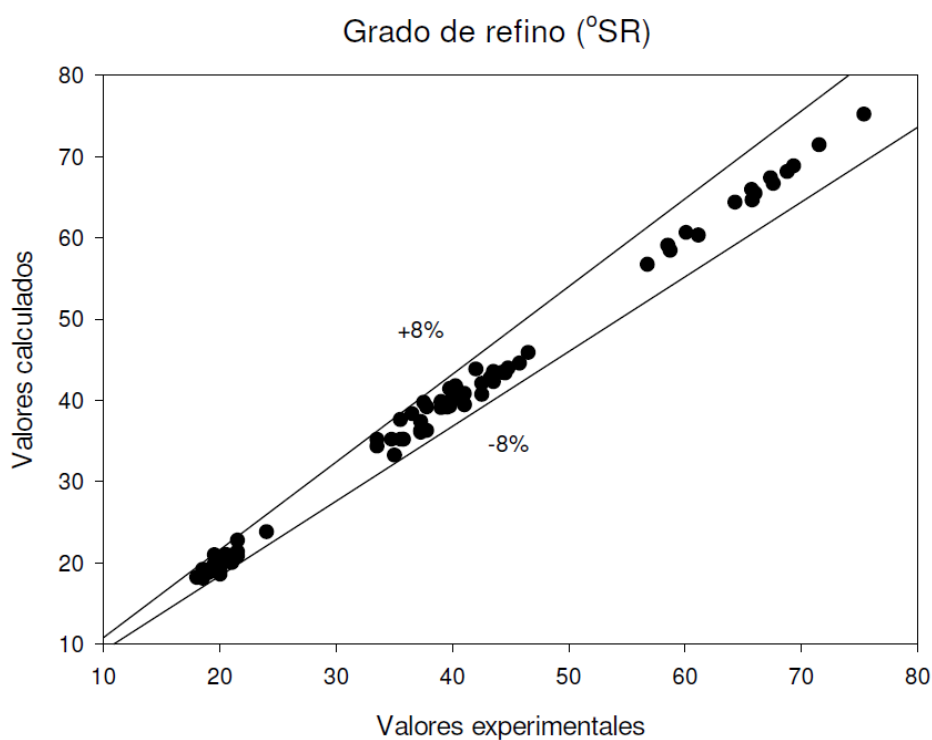


Figura VI.3.68. Grado de refino de las pastas de olivo blanqueadas con la mezcla de ácido peracético y peróxido de hidrógeno un una sola etapa calculados mediante la ecuación 6.84., frente a los valores experimentales

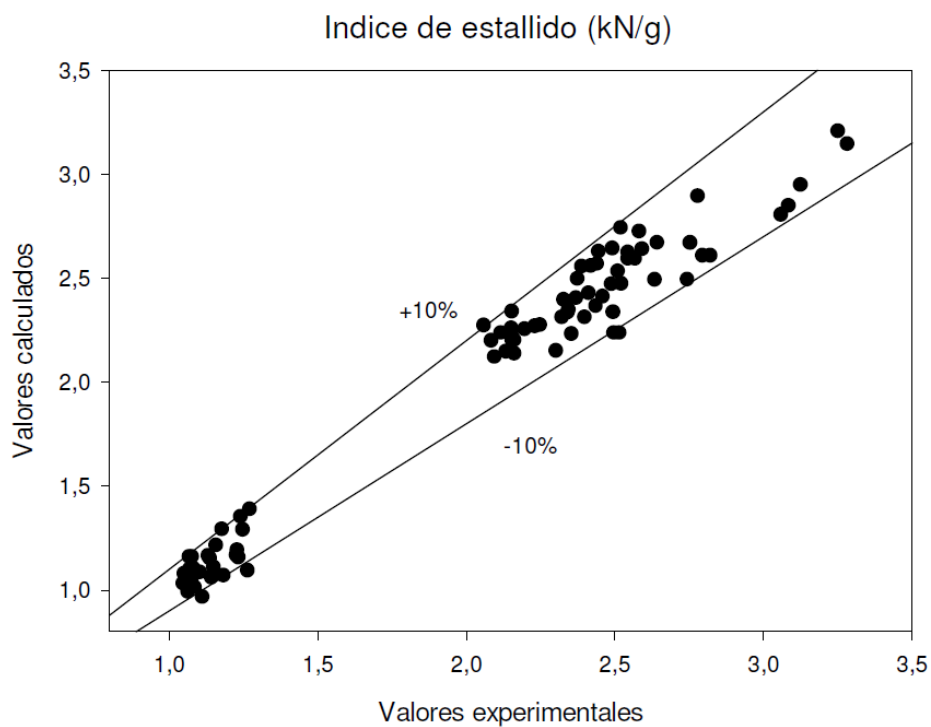


Figura VI.3.69. Índice de estallido de las pastas de olivo blanqueadas con la mezcla de ácido peracético y peróxido de hidrógeno un una sola etapa calculados mediante la ecuación 6.88., frente a los valores experimentales

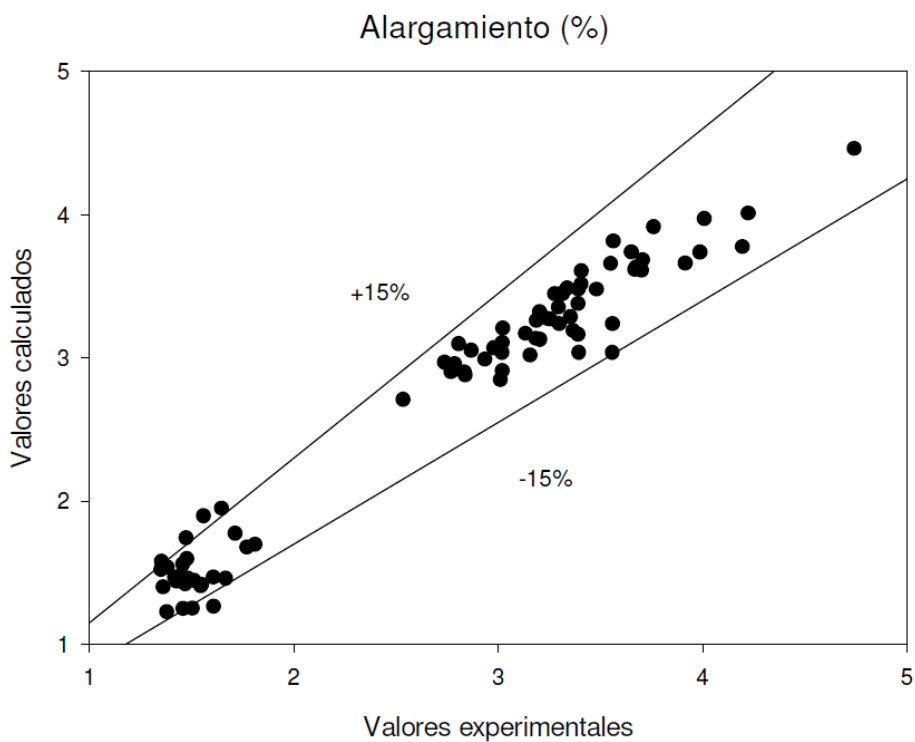


Figura VI.3.70. Alargamiento de las pastas de olivo blanqueadas con la mezcla de ácido peracético y peróxido de hidrógeno un una sola etapa calculados mediante la ecuación 6.87., frente a los valores experimentales

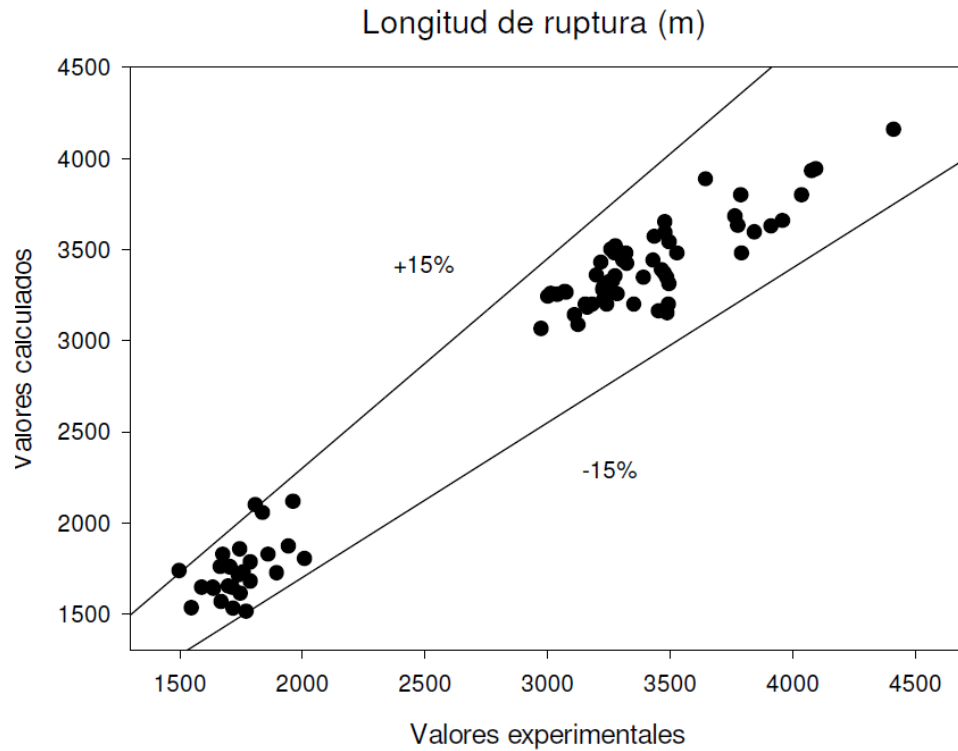


Figura VI.3.71. Longitud de ruptura de las pastas de olivo blanqueadas con la mezcla de ácido peracético y peróxido de hidrógeno un una sola etapa calculados mediante la ecuación 6.86., frente a los valores experimentales

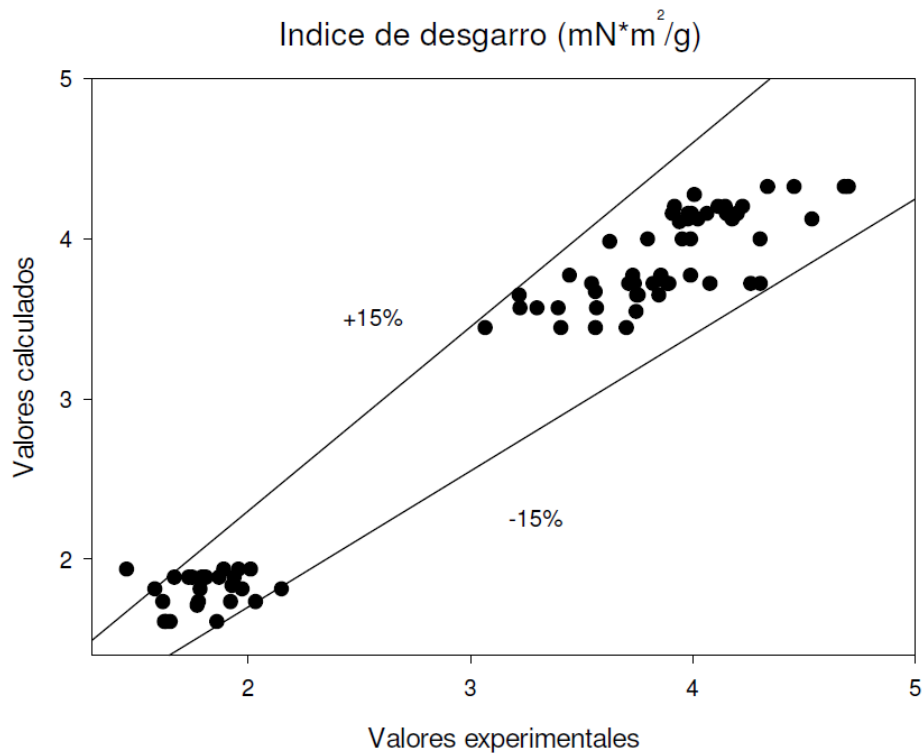


Figura VI.3.72. Índice de desgarro de las pastas de olivo blanqueadas con la mezcla de ácido peracético y peróxido de hidrógeno un una sola etapa calculados mediante la ecuación 6.85., frente a los valores experimentales

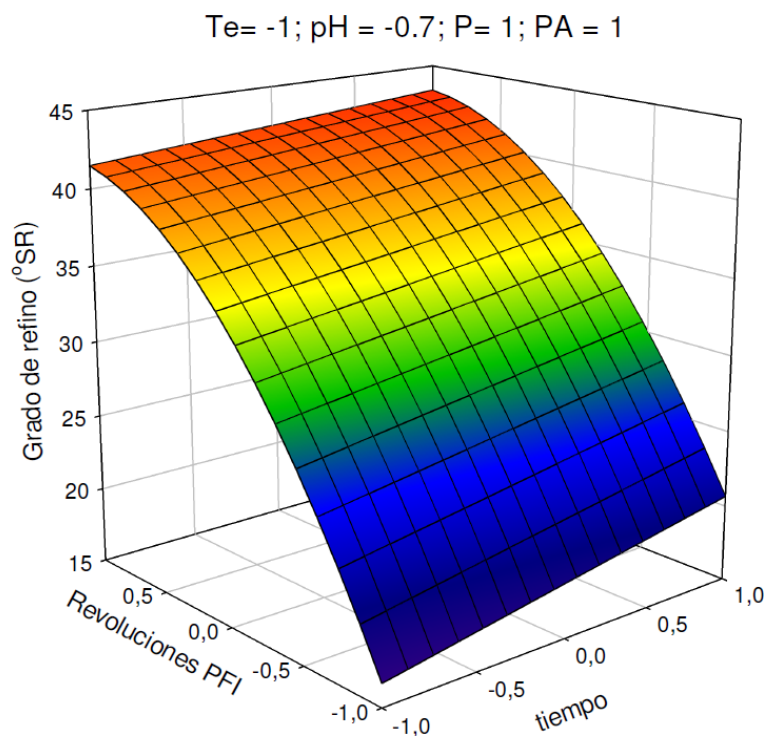


Figura VI.3.73. Variación de grado de refino de las pastas de olivo blanqueadas con la mezcla de ácido peracético y peróxido de hidrógeno en una sola etapa, con el tiempo y el número de revoluciones PFI, manteniendo otras variables independientes en sus valores óptimos (Modelo IV)

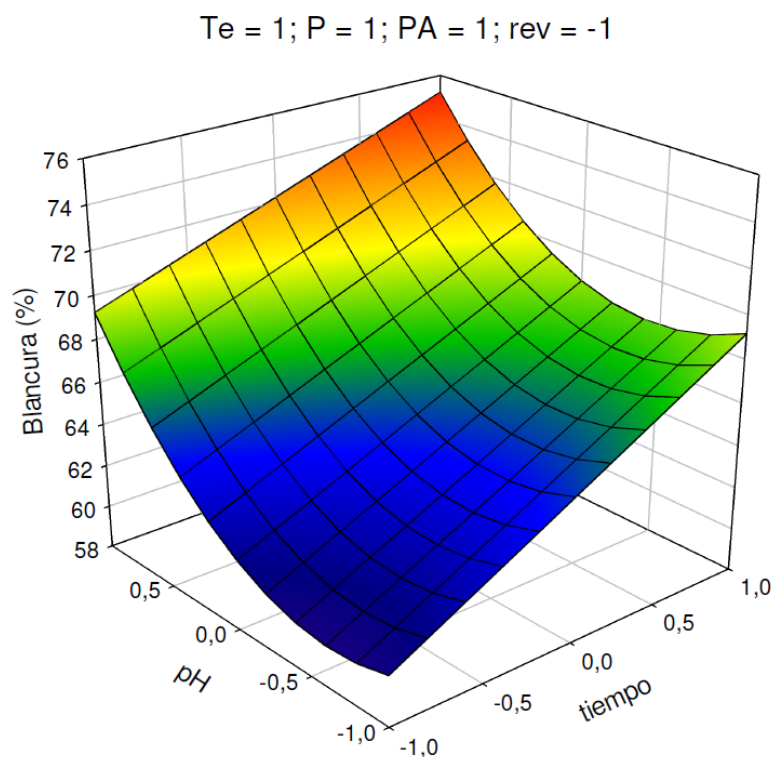


Figura VI.3.74. Variación de blancura de las pastas de olivo blanqueadas con la mezcla de ácido peracético y peróxido de hidrógeno en una sola etapa, con el tiempo y el pH, manteniendo otras variables independientes en sus valores óptimos (Modelo IV)

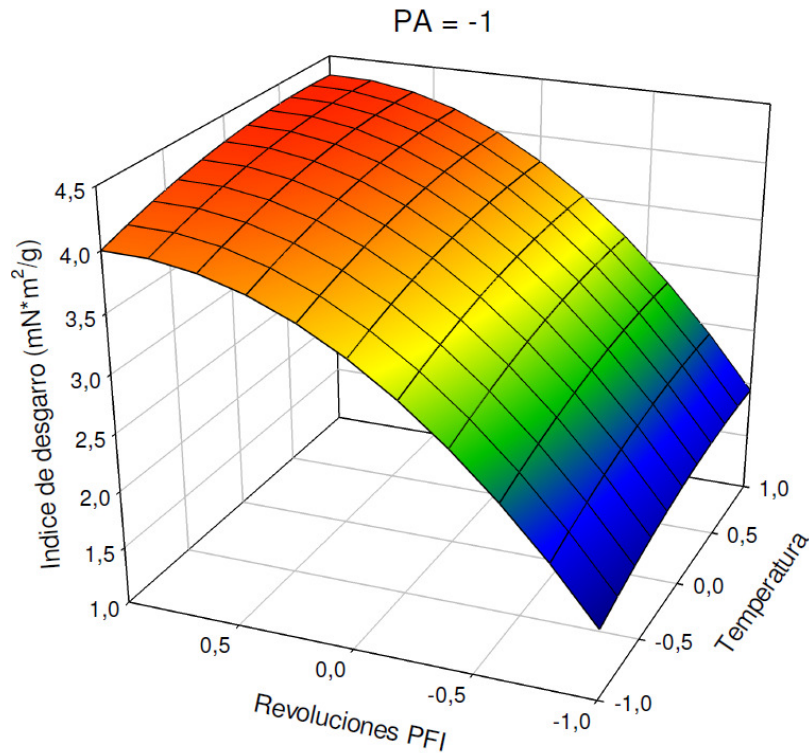


Figura VI.3.75. Variación de índice de desgarro de las pastas de olivo blanqueadas con la mezcla de ácido peracético y peróxido de hidrógeno en una sola etapa, con la temperatura y el número de revoluciones PFI, manteniendo otras variables independientes en sus valores óptimos (Modelo IV)

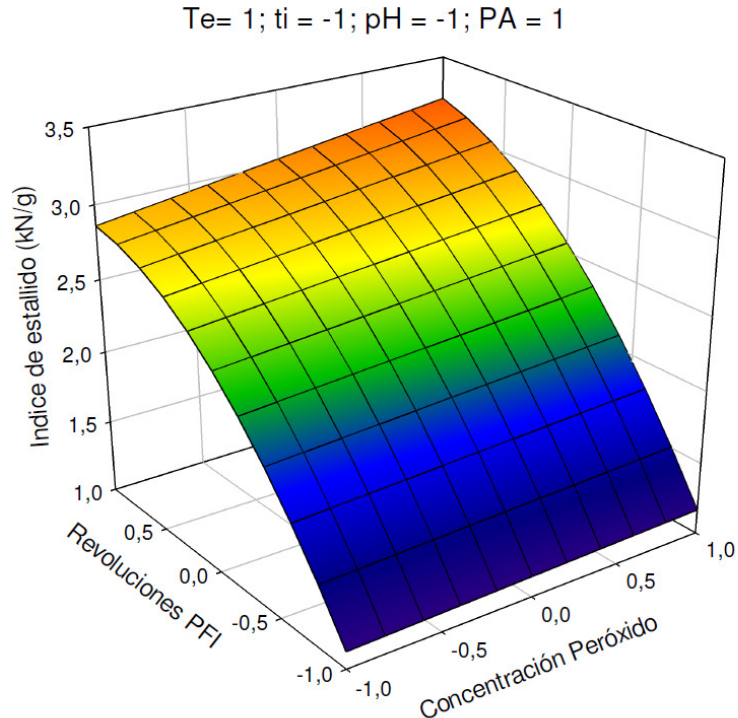


Figura VI.3.76. Variación de índice de estallido de las pastas de olivo blanqueadas con la mezcla de ácido peracético y peróxido de hidrógeno en una sola etapa, con la concentración de peróxido y el número de revoluciones PFI, manteniendo otras variables independientes en sus valores óptimos (Modelo IV)

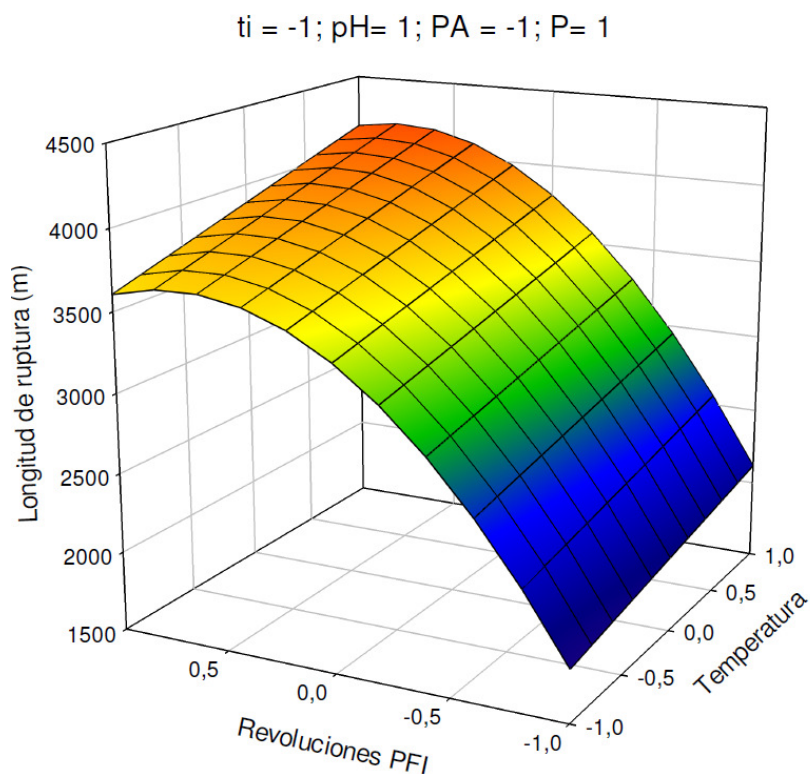


Figura VI.3.78. Variación de longitud de ruptura de las pastas de olivo blanqueadas con la mezcla de ácido peracético y peróxido de hidrógeno en una sola etapa, con la temperatura y el número de revoluciones PFI, manteniendo otras variables independientes en sus valores óptimos (Modelo IV)

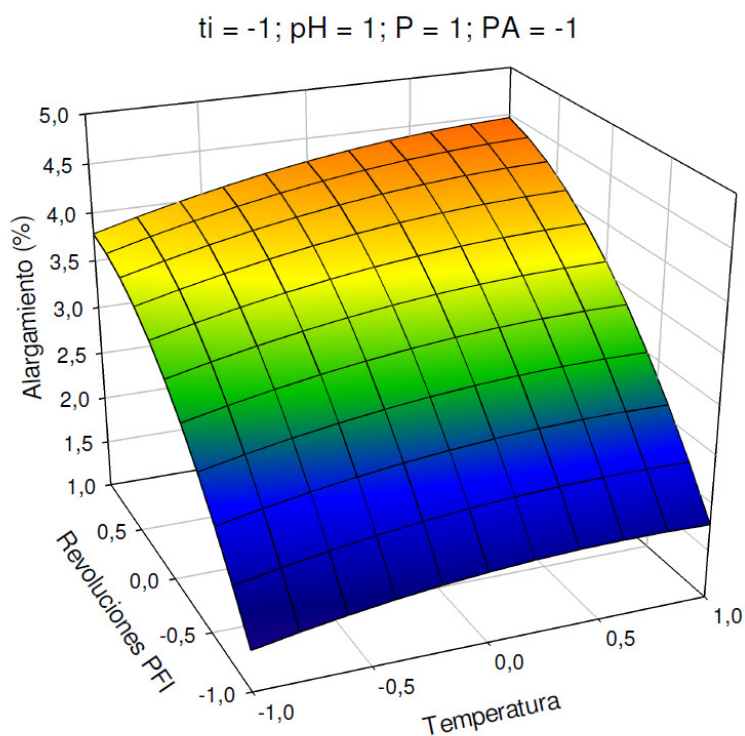


Figura VI.3.79. Variación de alargamiento de las pastas de olivo blanqueadas con la mezcla de ácido peracético y peróxido de hidrógeno en una sola etapa, con la temperatura y el número de revoluciones PFI, manteniendo otras variables independientes en sus valores óptimos (Modelo IV)

VI. 3.1.2.5.1. Condiciones de operación más favorables

De modo similar que en los apartados anteriores, atendiendo a la conjunción de la tabla VI.3.31. y VI.3.32., y de las gráficas VI.69 a VI. 74., pueden proponerse varias alternativas para los valores de las variables de operación, de manera que se obtengan pastas y hojas de papel con características no muy alejadas de sus valores óptimos, y al mismo tiempo se reduzca el consumo de energía, reactivos y capital inmovilizado para las instalaciones industriales, al operar con valores de temperatura, tiempo, pH y concentraciones de peróxido de hidrógeno y ácido peracético menores que los máximos considerados:

- A) Valores de la temperatura altos (1), del tiempo medio altos (0,38), del pH altos (1), de la concentración de peróxido altos (1), de la de concentración de peracético bajos (-0,78), y de revoluciones PFI altos (0,99)
- B) Valores de la temperatura altos (1), del tiempo bajos (-0,95), del pH medio altos (0,37), de la concentración de peróxido bajos (-1), de la de concentración de peracético altos (1), y de revoluciones PFI bajos (-1)

Al simular, con los supuestos arriba señalados, el proceso de blanqueo mediante la aplicación de las ecuaciones 6.84. a 6.89., vinculados a cada caso considerado, se encuentran los valores correspondientes de las variables dependientes relacionadas con las pastas y con las hojas de papel obtenidas de ellas, que se presentan en la tabla VI.3.34.. En dicha tabla también se encuentran las desviaciones porcentuales de las variables dependientes respecto a sus valores óptimos.

De acuerdo con la tabla VI.3.34, se puede observar que trabajar bajo las condiciones anteriores supone:

CASO A: Elevados resultados de los valores de propiedades de las hojas de papel: índice de desgarro (4,31 mNm²/g), longitud de ruptura (3857,49 m), alargamiento (4,11%), índice de estallido (2,89 kN/g); que se desvían en un 1, 8, 8, 10% de sus valores óptimos, respectivamente. Se obtiene pasta con un grado de blancura (68,91%), que difiere un 8% de su valor óptimo. Se obtiene las pastas con un grado de refino algo más elevado (43,9°SR), sin embargo aptas para la elaboración de hojas de papel.

CASO B: Se obtiene pasta con un favorable valor de grado de refino (18,14°SR), que se desvía en menos de un 10% de su valor óptimo, lo que supone la mejora del proceso de la elaboración de hojas de papel. Estas condiciones proporcionan hojas de papel con peores valores de la blancura (63,03%) y de las propiedades físicas comparándolo con el supuesto anterior. Sin embargo, operar con estas condiciones supone obtener las pastas con aceptable blancura, fáciles para la elaboración de hojas de papel, que presentan buenas propiedades físicas. Además la eliminación del refinado de las pastas y la reducción del tiempo de operación (32

min) y de la concentración de peróxido (1% s.p.s.), proporciona un ahorro adicional de los costes del proceso.

Tabla VI.3.28. Valores de las variables dependientes consideradas en el blanqueo de las pastas y sus desviaciones respecto a los valores óptimos, al operar bajo las condiciones de operación que se especifican (Modelo IV)

| Variable dependiente | | Valor de la variable dependiente y desviación respecto a su valor óptimo | |
|----------------------|------------|--|---------|
| | | Caso a | Caso b |
| SR | Valor | 43,92 | 18,14 |
| | Desviación | 166,34 | 10,00 |
| ID | Valor | 4,31 | 1,73 |
| | Desviación | 0,79 | 60,03 |
| LR | Valor | 3857,49 | 1776,25 |
| | Desviación | 8,02 | 57,65 |
| AL | Valor | 4,11 | 1,55 |
| | Desviación | 7,88 | 65,19 |
| IE | Valor | 2,89 | 1,15 |
| | Desviación | 10,00 | 64,17 |
| IB | Valor | 68,91 | 63,03 |
| | Desviación | 8,36 | 16,19 |

Caso a: temperatura =85°C; tiempo = 112,98 min.; pH = 11; concentración de peróxido = 4%; concentración de peracético = 2,45%, refino = 999 revoluciones PFI
 Caso b: temperatura,= 85°C; tiempo =32 min.; pH = 10,37; concentración de peróxido = 1%; concentración de peracético = 6, refino = 0 revoluciones PFI

VI.3.2. Blanqueo de pasta de podas de olivo a la etanolamina con la mezcla de perborato sódico y peróxido de hidrógeno en una sola etapa

En este apartado se procede al estudio de un proceso de blanqueo TCF de pasta de podas de olivo a la etanolamina, utilizando una mezcla de perborato sódico y peróxido de hidrógeno.

Los valores considerados para las variables independientes de operación elegidas (temperatura, tiempo de proceso, pH y concentración de peróxido de hidrógeno y perborato sódico), para los veintisiete experimentos que requiere el diseño factorial de experimentos seguido, se presentan en la tabla VI.3.34. La temperatura osciló entre 55 y 85 °C, el tiempo entre 30 y 150 min., el pH entre 9 y 11, la concentración de peróxido de hidrógeno entre 1 y 4% sobre pasta seca, y la concentración de perborato sódico entre 2 y 8% sobre pasta seca.

Los valores de operación utilizados corresponden a los valores normalizados que se presentan en la VI.3.35.

Los valores obtenidos para las variables dependientes que caracterizan a las pastas celulósicas blanqueadas (rendimiento, índice kappa, viscosidad, equivalente de consumo de reactivo de blanqueo, contenidos en: cenizas, extraíbles etanol-benceno, extraíbles en agua caliente, lignina, holocelulosa y α -celulosa), y lejías residuales de la operación de blanqueo (sólidos en suspensión, sólidos totales, sólidos volátiles), para cada uno de los experimentos anteriores, se presentan en la tabla VI.3.36.

En todos los experimentos la consistencia fue del 10%, el pH inicial fue ajustado con sosa y se adicionó DTPA al 0,5% y MgSO_4 al 0,2%.

Con el objetivo de estudiar la influencia de las variables del proceso de blanqueo de pasta de podas de olivo a la etanolamina con la mezcla de peróxido de hidrógeno y perborato sódico en una sola etapa (temperatura, tiempo, pH, concentración de perborato sódico y concentración de peróxido de hidrógeno), sobre las variables que caracterizan a las pastas blanqueadas, se aplica el análisis de regresión múltiple tal como se ha explicado con anterioridad, considerando como variables independientes las cinco variables de operación de la tabla VI.3.34, esas mismas variables al cuadrado y sus interacciones dos a dos, a la vez que se aplican los datos experimentales de las variables dependientes (que caracterizan a las pastas), de la tabla VI.3.36.

La selección de los términos estadísticamente significativos del modelo polinómico utilizado se desarrolla con el criterio de poseer un valor de F (de Snedecor) mayor de 4 y un nivel significación “p” asociado al t-Student, considerando que los intervalos de confianza al 95% para los coeficientes de cada variable o parámetro constante de los modelos, no incluyan al cero.

Tabla VI.3.34. Valores de las variables de operación utilizados en el diseño de experimentos empleado en el blanqueo de las pastas

| ENSAYO | Te (°C) | ti (min) | pH | P (%) | PB (%) |
|--------|---------|----------|----|-------|--------|
| 1 | 85 | 150 | 11 | 4 | 8 |
| 2 | 85 | 150 | 11 | 1 | 2 |
| 3 | 85 | 150 | 9 | 4 | 2 |
| 4 | 85 | 150 | 9 | 1 | 8 |
| 5 | 85 | 30 | 11 | 4 | 2 |
| 6 | 85 | 30 | 11 | 1 | 8 |
| 7 | 85 | 30 | 9 | 4 | 8 |
| 8 | 85 | 30 | 9 | 1 | 2 |
| 9 | 55 | 150 | 11 | 4 | 2 |
| 10 | 55 | 150 | 11 | 1 | 8 |
| 11 | 55 | 150 | 9 | 4 | 8 |
| 12 | 55 | 150 | 9 | 1 | 2 |
| 13 | 55 | 30 | 11 | 4 | 8 |
| 14 | 55 | 30 | 11 | 1 | 2 |
| 15 | 55 | 30 | 9 | 4 | 2 |
| 16 | 55 | 30 | 9 | 1 | 8 |
| 17 | 85 | 90 | 10 | 2,5 | 5 |
| 18 | 55 | 90 | 10 | 2,5 | 5 |
| 19 | 70 | 150 | 10 | 2,5 | 5 |
| 20 | 70 | 30 | 10 | 2,5 | 5 |
| 21 | 70 | 90 | 11 | 2,5 | 5 |
| 22 | 70 | 90 | 9 | 2,5 | 5 |
| 23 | 70 | 90 | 10 | 4 | 5 |
| 24 | 70 | 90 | 10 | 1 | 5 |
| 25 | 70 | 90 | 10 | 2,5 | 8 |
| 26 | 70 | 90 | 10 | 2,5 | 2 |
| 27 | 70 | 90 | 10 | 2,5 | 5 |

Te: Temperatura de trabajo; ti: Tiempo de operación; pH: pH fijado; P: Porcentaje de peróxido de hidrógeno respecto a peso de pasta seca; PB: Porcentaje de perborato sódico respecto a peso de pasta seca.

Tabla VI.3.35. Valores normalizados de las variables de operación utilizadas en el diseño de experimentos empleado en el blanqueo de las pastas.

| ENSAYO | X_{Te} | X_{ti} | X_{pH} | X_P | X_{PB} |
|--------|----------|----------|----------|-------|----------|
| 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| 2 | 1 | 1 | 1 | -1 | -1 |
| 3 | 1 | 1 | -1 | 1 | -1 |
| 4 | 1 | 1 | -1 | -1 | 1 |
| 5 | 1 | -1 | 1 | 1 | -1 |
| 6 | 1 | -1 | 1 | -1 | 1 |
| 7 | 1 | -1 | -1 | 1 | 1 |
| 8 | 1 | -1 | -1 | -1 | -1 |
| 9 | -1 | 1 | 1 | 1 | -1 |
| 10 | -1 | 1 | 1 | -1 | 1 |
| 11 | -1 | 1 | -1 | 1 | 1 |
| 12 | -1 | 1 | -1 | -1 | -1 |
| 13 | -1 | -1 | 1 | 1 | 1 |
| 14 | -1 | -1 | 1 | -1 | -1 |
| 15 | -1 | -1 | -1 | 1 | -1 |
| 16 | -1 | -1 | -1 | -1 | 1 |
| 17 | 1 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 18 | -1 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 19 | 0 | 1 | 0 | 0 | 0 |
| 20 | 0 | -1 | 0 | 0 | 0 |
| 21 | 0 | 0 | 1 | 0 | 0 |
| 22 | 0 | 0 | -1 | 0 | 0 |
| 23 | 0 | 0 | 0 | 1 | 0 |
| 24 | 0 | 0 | 0 | -1 | 0 |
| 25 | 0 | 0 | 0 | 0 | 1 |
| 26 | 0 | 0 | 0 | 0 | -1 |
| 27 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |

X_{Te} Temperatura de trabajo normalizada; X_{ti} : Tiempo de trabajo normalizado; X_{pH} : pH de trabajo normalizado; X_P : Concentración de peróxido de hidrógeno normalizada; X_{PB} : Concentración de perborato sódico normalizada

Tabla VI.3.36. Valores experimentales de las propiedades de las pastas blanqueadas con la mezcla de peróxido de hidrógeno y ácido peracético en una sola etapa

| Ens. | CZ | EAB | EAC | Lig | HOLO | ALFA | R | IK | VIS | ERER | Ss | St | Sv |
|------|------|------|------|------|-------|-------|-------|-------|--------|-------|------|-------|-------|
| 1 | 2,73 | 0,46 | 3,01 | 2,92 | 91,38 | 70,48 | 93,74 | 12,98 | 713,94 | 97,43 | 3,98 | 28,72 | 11,76 |
| 2 | 2,61 | 0,47 | 4,16 | 5,50 | 92,99 | 73,62 | 91,67 | 19,74 | 873,50 | 94,86 | 0,42 | 8,55 | 4,85 |
| 3 | 2,63 | 0,44 | 1,65 | 4,55 | 93,66 | 72,66 | 91,47 | 17,07 | 882,00 | 67,18 | 0,39 | 6,33 | 4,32 |
| 4 | 2,53 | 0,43 | 1,07 | 5,00 | 94,52 | 73,01 | 89,47 | 18,30 | 823,97 | 99,34 | 0,55 | 20,66 | 6,44 |
| 5 | 2,73 | 0,49 | 1,36 | 5,28 | 94,58 | 73,07 | 95,40 | 19,21 | 838,59 | 76,80 | 0,67 | 9,52 | 5,24 |
| 6 | 2,62 | 0,42 | 1,48 | 4,76 | 95,08 | 72,55 | 91,93 | 18,46 | 864,06 | 71,47 | 0,38 | 17,96 | 6,00 |
| 7 | 2,49 | 0,43 | 2,74 | 1,71 | 93,68 | 72,01 | 93,15 | 22,15 | 870,61 | 81,03 | 0,53 | 18,66 | 4,41 |
| 8 | 2,60 | 0,46 | 2,16 | 6,36 | 92,71 | 72,12 | 94,49 | 25,12 | 871,98 | 64,40 | 0,22 | 7,62 | 3,74 |
| 9 | 2,63 | 0,41 | 3,28 | 3,44 | 91,69 | 71,11 | 92,64 | 19,06 | 924,18 | 75,22 | 0,33 | 9,00 | 1,84 |
| 10 | 2,60 | 0,39 | 3,45 | 3,80 | 91,51 | 70,65 | 90,89 | 17,78 | 872,69 | 70,84 | 0,85 | 19,44 | 6,45 |
| 11 | 2,55 | 0,37 | 2,58 | 3,53 | 92,44 | 71,04 | 92,26 | 19,99 | 841,77 | 82,09 | 0,45 | 15,97 | 4,39 |
| 12 | 2,39 | 0,37 | 2,46 | 4,72 | 93,09 | 73,17 | 93,04 | 24,61 | 854,91 | 69,66 | 0,18 | 6,51 | 3,38 |
| 13 | 2,64 | 0,42 | 0,75 | 4,18 | 95,19 | 74,79 | 92,06 | 22,53 | 833,01 | 38,80 | 0,37 | 19,39 | 6,72 |
| 14 | 2,62 | 0,41 | 0,99 | 4,74 | 94,04 | 72,82 | 92,39 | 24,73 | 875,88 | 57,06 | 0,15 | 6,62 | 2,83 |
| 15 | 2,53 | 0,42 | 3,25 | 5,11 | 89,67 | 70,12 | 92,25 | 25,87 | 855,43 | 33,42 | 0,21 | 4,78 | 1,83 |
| 16 | 2,59 | 0,42 | 2,77 | 5,48 | 90,53 | 70,80 | 92,00 | 26,34 | 864,40 | 34,95 | 0,44 | 13,73 | 3,05 |
| 17 | 2,63 | 0,44 | 0,38 | 4,05 | 95,45 | 73,86 | 93,53 | 18,27 | 805,80 | 97,06 | 1,45 | 15,08 | 5,66 |
| 18 | 2,59 | 0,40 | 1,72 | 5,25 | 91,26 | 71,66 | 91,80 | 20,38 | 820,45 | 72,36 | 0,50 | 12,30 | 3,90 |
| 19 | 2,51 | 0,42 | 2,28 | 8,03 | 91,21 | 70,43 | 91,49 | 19,18 | 817,12 | 98,97 | 0,57 | 14,66 | 5,79 |
| 20 | 2,55 | 0,45 | 1,92 | 7,77 | 90,79 | 71,65 | 92,29 | 22,23 | 822,33 | 55,00 | 0,32 | 13,43 | 4,57 |
| 21 | 2,59 | 0,46 | 2,26 | 3,68 | 95,43 | 75,14 | 92,11 | 17,76 | 867,91 | 90,73 | 0,59 | 12,90 | 5,10 |
| 22 | 2,54 | 0,45 | 1,71 | 4,41 | 95,74 | 75,28 | 92,63 | 20,92 | 865,68 | 84,59 | 0,32 | 12,91 | 4,94 |
| 23 | 2,57 | 0,42 | 1,76 | 4,35 | 96,15 | 74,26 | 91,66 | 20,29 | 859,70 | 89,12 | 0,43 | 15,23 | 5,22 |
| 24 | 2,57 | 0,44 | 1,52 | 3,89 | 94,16 | 74,15 | 91,65 | 20,08 | 893,83 | 80,60 | 0,44 | 12,80 | 4,72 |
| 25 | 2,58 | 0,43 | 1,91 | 3,63 | 93,85 | 73,32 | 89,97 | 18,72 | 835,45 | 88,61 | 0,38 | 16,96 | 5,17 |
| 26 | 2,45 | 0,43 | 3,48 | 3,87 | 92,17 | 72,34 | 92,01 | 21,20 | 854,38 | 71,50 | 0,32 | 7,79 | 4,21 |
| 27 | 2,59 | 0,45 | 2,70 | 3,55 | 92,37 | 72,89 | 92,23 | 18,67 | 844,91 | 89,43 | 0,41 | 15,85 | 5,25 |

R: rendimiento (%), IK: Índice kappa, VIS: Viscosidad (mL/g; ERER: mili equivalente reactivo consumido frente al reactivo inicial (g/L), (%), CZ: Contenido en cenizas (%), EAB: Extraíbles etanol-benceno (%), EAC: Extraíbles en agua caliente (%), Lig: Contenido en lignina (%), Holo: Contenido en holocelulosa (%), α -cel: contenido en α -celulosa (%), Ss: Contenido en sólidos en suspensión (g/L); St: Contenido en sólidos totales (g/L), Sv: Contenido en sólidos volátiles (g/L).

VI.3.2.1. Características de las pastas celulósicas blanqueadas

De forma semejante al procedimiento seguido en los apartados precedentes, al ajustar los datos experimentales a un modelo polinómico de segundo grado mediante un programa de regresión múltiple, para las distintas variables dependientes, las ecuaciones relacionadas con las propiedades de las pastas y de hojas de papel resultantes son las siguientes:

| | | |
|----------------|--|--------|
| R= | $91.7830+0.3076X_{Te}-0.5160X_{ti}+0.3941X_P-0.5491X_{PB}+0.6724X_{Te}^2-0.5457X_{Te}X_{ti}+0.3577X_{Te}X_{pH}+0.3313X_{Te}X_P+0.4270X_{pH}X_P+0.4224X_PX_{PB}$ | 6.90 |
| IK= | $19.5854-1.6658X_{Te}-2.1067X_{ti}-1.5619X_{pH}-0.8899X_P-1.0744X_{PB}+1.2670X_{ti}^2+0.6098X_PX_{PB}$ | 6.91. |
| VIS= | $842.5142-11.0147X_{Te}-5.1224X_{ti}-3.7216X_{pH}-9.7780X_P-17.2742X_{PB}-28.1911X_{Te}^2-21.5947X_{ti}^2+25.4788X_{pH}^2+35.4497X_P^2-13.5409X_{Te}X_{ti}-15.4830X_{Te}X_{pH}-7.1782X_{Te}X_P-5.9347X_{Te}X_{PB}-17.0263X_{ti}X_{PB}-13.1850X_{pH}X_P-10.3048X_{pH}X_{PB}-11.8580X_PX_{PB}$ | 6.92. |
| ERcRi = | $86.4023+11.9541X_{Te}+13.4817X_{ti}+3.1422X_{pH}+3.0250X_{PB}-9.8768X_{ti}^2-6.8076X_{PB}^2-4.2798X_{Te}X_{ti}+3.1488X_{Te}X_{PB}+3.0131X_{ti}X_{PB}-5.5093X_{pH}X_{PB}+3.5069X_PX_{PB}$ | 6.93. |
| CZ= | $2.5508+0.0242X_{Te}+0.0511X_{pH}+0.0203X_P+0.0441X_{Te}^2-0.0266X_{Te}X_{PB}+0.0283X_{ti}X_P$ | 6.94. |
| EAB= | $0.4391+0.0244X_{Te}-0.0078X_{ti}+0.0077X_{pH}-0.0137X_{Te}^2+0.0085X_{Te}X_{ti}$ | 6.95. |
| EAC= | $1.9512+0.3631X_{ti}-0.6527X_{Te}^2+0.9933X_{PB}^2+0.3118X_{Te}X_{pH}+0.7805X_{ti}X_{pH}$ | 6.96. |
| LIG= | $4.6944-0.5106X_P-0.4747X_{PB}+2.6098X_{ti}^2-1.2461X_{pH}^2-1.5405X_{PB}^2$ | 6.97. |
| Holo= | $93.6329+0.8130X_{Te}-2.6472X_{ti}^2+1.9375X_{pH}^2-1.1530X_{ti}X_{pH}$ | 6.98. |
| α -cel= | $73.3197+0.4026X_{Te}-2.6599X_{ti}^2+1.5125X_{pH}^2-0.7633X_{ti}X_{pH}-0.4274X_{ti}X_P-0.4625X_{ti}X_{PB}$ | 6.99. |
| ssgl= | $0.4209+0.2840X_{Te}+0.2444X_{ti}+0.2475X_{pH}+0.2078X_P+0.2791X_{PB}+0.2508X_{Te}^2+0.1819X_{Te}X_{ti}+0.2084X_{Te}X_{pH}+0.2665X_{Te}X_P+0.1570X_{Te}X_{PB}+0.2398X_{ti}X_{pH}+0.1611X_{ti}X_P+0.2517X_{ti}X_{PB}+0.2100X_{pH}X_P+0.1904X_{pH}X_{PB}+0.1544X_PX_{PB}$ | 6.100. |
| Stgl= | $13.4580+1.4096X_{Te}+1.0068X_{ti}+1.3853X_{pH}+0.7614X_P+5.8206X_{PB}+0.7740X_{Te}X_{PB}+0.8244X_{ti}X_{PB}+1.0521X_{pH}X_P+0.6645X_PX_{PB}$ | 6.101. |
| Svgl= | $4.8799+1.0026X_{Te}+0.6019X_{ti}+0.7937X_{pH}+1.2315X_{PB}+0.3964X_{Te}X_{ti}+0.3523X_{Te}X_P+0.5079X_{ti}X_P+0.4439X_{pH}X_P+0.6978X_{pH}X_{PB}+0.4320X_PX_{PB}$ | 6.102. |

Donde R representa el rendimiento (%), IK el índice kappa, VIS la viscosidad (mL/g), SR el grado de refino (°SR), ERcRi el mili equivalente de reactivo consumido frente al reactivo inicial, CZ el contenido en cenizas (%), EAB los extraíbles etanol-benceno (%), EAC los extraíbles en agua caliente (%), Lig el contenido en lignina (%), Holo el contenido en holocelulosa (%), α -cel el contenido en α -celulosa (%), Ss el contenido en sólidos en suspensión (g/L), St el contenido en sólidos totales (g/L), Sv el contenido en sólidos volátiles (g/L), X_{Te} la temperatura normalizada, X_{ti} el tiempo de proceso normalizado, X_{pH} el pH normalizado, X_P la concentración de peróxido de hidrógeno normalizada, y X_{PB} la concentración de perborato sódico normalizada.

En la tabla VI.3.37., se presentan los valores de F de Snedecor, los mayores de p, los menores de t de Student, r múltiple y r cuadrado para las ecuaciones anteriores.

Los valores estimados mediante las ecuaciones anteriores, en la mayoría de los casos reproducen los resultados experimentales de las distintas variables dependientes consideradas para las pastas, con errores menores del 2% para el rendimiento, la viscosidad y el contenido

en α -celulosa, del 3% para el contenido en holocelulosa, del 4% para el contenido en cenizas, del 5% para el contenido en extraíbles etanol – benceno, del 10% para la relación del reactivo consumido frente reactivo inicial, y del 15% para el contenido en sólidos volátiles y sólidos totales en la lejía residual. Los resultados experimentales se desvían respecto a los resultados estimados en menos de 0,5; 1; 1; unidades para el contenido en sólidos en suspensión, el contenido en extraíbles en agua caliente, y en lignina, respectivamente. Estos resultados se puede observar en las figuras VI.3.79. a VI.91.

De manera semejante a los blanqueos anteriores analizados, en la tabla VI.3.38., se determina los valores óptimos y los correspondientes valores requeridos para las variables independientes, encontrados al utilizar la programación no lineal múltiple, mediante el método de More y Toraldo señalado antes.

De la observación de esa tabla, de las ecuaciones anteriores y de las figuras VI.3.92-VI.3.104, junto con otras tantas, que representan las variables dependientes relacionadas con las características de las pastas blanqueadas en función de dos variables independientes, se deduce que para cada variable dependiente analizado he de realizar el blanqueo bajo unas condiciones de operación particulares.

En la tabla VI.3.39., se muestran los valores de los porcentajes de desviaciones máximas respecto a sus valores óptimos calculados para las variables dependientes consideradas. De este modo se puede determinar qué variables independientes influyen en mayor o menor medida sobre las variables dependientes consideradas

De la ecuación 6.90. y de la tabla VI.3.38., se puede deducir que para el intervalo de valores normalizados de las variables independientes de -1 a +1 considerado, el máximo rendimiento (95,46%), se alcanza operando con los valores bajos tiempo y de concentración de perborato, y altos de las otras variables independientes, siendo la temperatura de operación, la variable que repercute en la mayor medida (3,23%), sobre el valor del rendimiento. De este modo, en la gráfica VI.3.91., se puede observar la variación del valor de rendimiento en función del tiempo y de la temperatura de operación, manteniendo otras variables en sus valores óptimos.

Asimismo, se observa elevados valores experimentales del rendimiento (tabla VI.3.36.), llegando a la conclusión que la mezcla de perborato sódico y peróxido de hidrógeno actúa preferiblemente atacando los grupos cromóforos que deslignificando las pastas.

Para obtener los valores óptimos índice kappa (14,13), he de aplicar condiciones más energéticas, manteniendo el tiempo elevado del proceso (0,83) y los valores altos (1) de otras variables de operación. El tiempo de operación es la variable independiente que presenta la mayor desviación respecto a sus valores óptimos (30,08%), de forma que se puede observar en la gráfica VI.3.88. La máxima viscosidad (942,86 mL/g), se alcanza operando con valores altos de pH (1), medio altos de tiempo (0,38), medio bajos de temperatura (-0,33) y bajos de las

concentraciones de agentes de blanqueo, siendo la temperatura (5,28%) y el pH (5,98%) de la operación las variables que influyen en la mayor medida sobre el valor de la viscosidad. De acuerdo con la ecuación 6.92. y con la gráfica VI.3.94., se puede deducir el cambio del valor de la viscosidad en función de la temperatura y del pH de operación., manteniendo otras variables en sus valores óptimos.

Si el objetivo de operación es obtener pastas con buenas propiedades químicas (alto contenido en α - y holocelulosa, bajo en lignina, cenizas, extraíbles en etanol-benceno y en agua caliente) de acuerdo con la tabla VI.3.38., he de emplear las condiciones particulares en cada caso considerado, siendo la temperatura de operación la variable que más repercute sobre el valor de contenido en cenizas y en extraíbles etanol – benceno, y el tiempo sobre el contenido en extraíbles en agua caliente, en lignina, en holo y α -celulosa. En las figuras VI.3.96. a VI.3.101., se puede observar las variaciones de las variables dependientes que caracterizan las propiedades químicas de las pastas, en función de las variables dependientes más influyentes sobre sus valores, manteniendo las otras variables de operación en sus óptimos.

De este modo, para lograr la pasta con el valor mínimo de contenido en cenizas (2,44%), he de actuar en tiempo alto (1), temperatura medio baja (-0,58), y los valores bajos (-1) de otras variables independientes. El mínimo contenido de extraíbles en etanol-benceno (0,38%) se alcanza operando con los valores bajos de temperatura y pH (-1) y el tiempo de operación alto (1). Las concentraciones de agentes de blanqueo empleados no influyen sobre valor de esta variable dependiente.

Como se puede observar en la tabla VI.3.38., el valor óptimo del contenido en extraíbles en agua caliente es negativo, lo que se debe a los bajos valores experimentales de esta variable dependiente. No obstante, de acuerdo con la figura VI.3.89., y VI.3.98, y con la ecuación 6.96., esta variable dependiente se ajusta al modelo de predicción aplicado. De ahí que, se haya decidido eliminarla de la tabla VI.3.39., considerando la desviación respecto al óptimo como mínima. Asimismo, contenido mínimo de extraíbles en agua caliente se obtiene operando en el tiempo corto y con la temperatura baja (-1), elevando el pH (1) de la operación y manteniendo la concentración de perborato en sus valores medios (0)..

Para obtener un máximo contenido en holocelulosa (96,38%) hay que trabajar con valores altos de temperatura (1), medios de tiempo (0), y bajos (-1) o altos (1) de pH. En la gráfica VI.3.100., se puede observar la subida del valor del contenido en holocelulosa, a medida que aumenta la temperatura del proceso, y la temperatura oscila entre valores medios.

El óptimo contenido en α -celulosa (75,49%), se alcanza trabajando con la temperatura alta (1), tiempo medio alto (0,31), pH bajo (-1) y valores bajos (-1) de otras variables independientes. O bien, con la temperatura alta (1), tiempo medio bajo (-0,31), y valores altos (1) de otras variables de operación. De acuerdo con la ecuación 6.99. y con la tabla VI.3.39., las

concentraciones de peróxido de hidrógeno y de perborato sódico repercuten de forma insignificante sobre el valor del contenido en holocelulosa. Las pastas con el mínimo contenido en lignina (0,92%) se obtiene trabajando tiempo medio (0), el pH bajo (o alto), y elevadas concentraciones (1) de peróxido y perborato. La temperatura no influye sobre el valor de esta variable dependiente, tal y como se puede observar en la figura VI.3.99.

Tratando de mejorar la economía del proceso y alcanzar el valor óptimo de relación entre el reactivo consumido y reactivo inicial, he de emplear los valores altos (1) de la temperatura, y de las concentraciones de peróxido y perborato, el tiempo medio alto (0,62), y el pH bajo.

Para obtener el mínimo contenido en sólidos totales (4,48 g/L) y volátiles (1,02 g/L) en las lejías residuales de la operación de blanqueo, he de operar en los valores bajos (-1) de la temperatura, del pH y de la concentración de perborato sódico, con la elevada concentración de peróxido de hidrógeno (1). El tiempo de operación debe ser bajo (-1) para el contenido en sólidos totales y alto (1) para el contenido en sólidos volátiles. Si se trabajara con el tiempo bajo (-1), el valor del contenido en sólidos volátiles, se desviaría en un 59% de su valor óptimo. Estos resultados se puede observar en las figuras VI.3.103, y VI.3.104.

Como se puede observar en la tabla VI.3.38., el valor óptimo del contenido en sólidos en suspensión es negativo, de forma similar que en el caso de los extraíbles en agua caliente, este resultado se debe a los bajos valores experimentales de esta variable dependiente. No obstante, de acuerdo con la figura VI.3.90., y VI.3.102., y con la ecuación 6.100., esta variable dependiente se ajusta al modelo de predicción aplicado. De ahí que, se haya decidido eliminarla de la tabla VI.3.39., considerando la desviación respecto al óptimo como mínima. De este modo, el valor mínimo del contenido en sólidos en suspensión, se alcanza trabajando con el pH y la concentración de perborato bajos (-1), temperatura baja (-0,73) y tiempo alto (1).

Tabla VI.3.37. Valores de parámetros estadísticos para las ecuaciones que relacionan las variables dependientes de las pastas blanqueadas con las variables de operación

| Variable dependiente | Parámetros estadísticos | | | | |
|----------------------|-------------------------|--------|----------------|---------|----------------|
| | F de Snedecor | P < | T de Student > | R mult. | R ² |
| R | 8,1663 | 0,0527 | 2,09 | 0,9144 | 0,8362 |
| IK | 39,946 | 0,0135 | 2,72 | 0,9677 | 0,9364 |
| VIS | 41,4356 | 0,0555 | 2,2 | 0,9937 | 0,9874 |
| ERcRi | 37,4545 | 0,0203 | 2,59 | 0,9823 | 0,9649 |
| CZ | 9,4128 | 0,0549 | 2,04 | 0,8594 | 0,7385 |
| EAB | 13,1394 | 0,0431 | 2,15 | 0,8705 | 0,7578 |
| EAC | 14,0105 | 0,0246 | 2,42 | 0,8771 | 0,7694 |
| Lig | 7,8229 | 0,0327 | 2,29 | 0,8066 | 0,6507 |
| HOLO | 11,8868 | 0,0046 | 3,16 | 0,8268 | 0,6837 |
| ALFA | 9,8033 | 0,0584 | 2,01 | 0,8639 | 0,7463 |
| Ss | 13,3787 | 0,0316 | 2,5 | 0,9774 | 0,9554 |
| St | 47,12 | 0,0611 | 2,01 | 0,9808 | 0,9619 |
| Sv | 26,9226 | 0,0239 | 2,5 | 0,9715 | 0,9439 |

Tabla VI.3.38. Valores de las variables de operación en el blanqueo, para obtener valores óptimos para las variables dependientes relacionadas con las pastas blanqueadas.

| Variable dependiente | Valor óptimo de la variable dependiente (máximo o mínimo*) | Valores normalizados de las variables independientes para obtener valores óptimos de las variables dependientes | | | | |
|----------------------|--|---|-----------------|-----------------|----------------|-----------------|
| | | X _{Te} | X _{ti} | X _{pH} | X _P | X _{PB} |
| R | 95,46 | 1 | -1 | 1 | 1 | -1 |
| IK | 14,13 | 1 | 0,83 | 1 | 1 | 1 |
| VIS | 942,86 | -0,33 | 0,38 | 1 | -1 | -1 |
| ERcRi | 107,37 | 1 | 0,62 | -1 | 1 | 1 |
| CZ | 2,44 | -0,58 | 1 | -1 | -1 | -1 |
| EAB | 0,38 | -1 | 1 | -1 | | |
| EAC | -0,16 | -1 | -1 | 1 | | 0,00 |
| Lig | 0,92 | | 0,00 | -1 | 1 | 1 |
| HOLO | 96,38 | 1 | 0,00 | -1 | | |
| α -cel | 75,49 | 1 | 0,31 | -1 | -1 | -1 |
| Ss | -0,29 | -0,73 | 1 | -1 | 1 | -1 |
| St | 4,48 | -1 | -1 | -1 | 1 | -1 |
| Sv | 1,02 | -1 | 1 | -1 | 1 | -1 |

Tabla VI.3.39. Valores de las variaciones máximas de las variables dependientes al cambiar una variable de operación manteniendo los restantes en sus valores óptimos, expresados como porcentaje de desviación respecto al óptimo

| Variable dependiente | Valores normalizados de las variables independientes para obtener las desviaciones máxima de las variables dependientes respecto al óptimo, al variar una variable de operación manteniendo las restantes en sus valores óptimos | | | | |
|----------------------|--|-----------------|-----------------|----------------|-----------------|
| | X _{Te} | X _{ti} | X _{pH} | X _P | X _{PB} |
| R | 3,23% | 2,22% | 1,64% | 1,53% | 0,27% |
| IK | 23,58% | 30,08% | 22,11% | 3,97% | 6,58% |
| VIS | 5,28% | 4,35% | 5,98% | 4,74% | 2,92% |
| ERcRi | 23,20% | 24,09% | 4,41% | 6,53% | 28,29% |
| CZ | 4,50% | 2,32% | 4,19% | 1,67% | 1,26% |
| EAB | 17,45% | 8,65% | 4,08% | 0,00% | 0,00% |
| Lig | 0,00% | 282,90% | 135,08% | 110,70% | 222,41% |
| HOLO | 1,69% | 3,94% | 2,01% | 0,00% | 0,00% |
| α -cel | 1,07% | 6,05% | 2,00% | 0,00% | 0,00% |
| St | 28,38% | 8,14% | 108,84% | 42,65% | 255,02% |
| Sv | 343,63% | 59,33% | 105,92% | 240,99% | 189,48% |

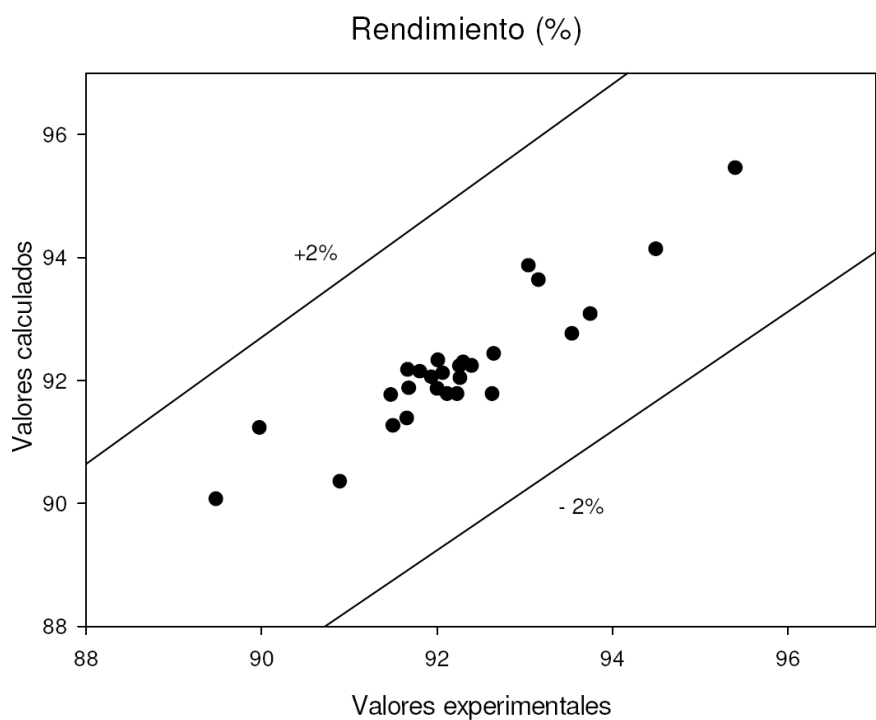


Figura VI.3.79. Rendimiento de las pastas de olivo blanqueadas con la mezcla de perborato sódico y peróxido de hidrógeno un una sola etapa calculados mediante la ecuación 6.90., frente a los valores experimentales

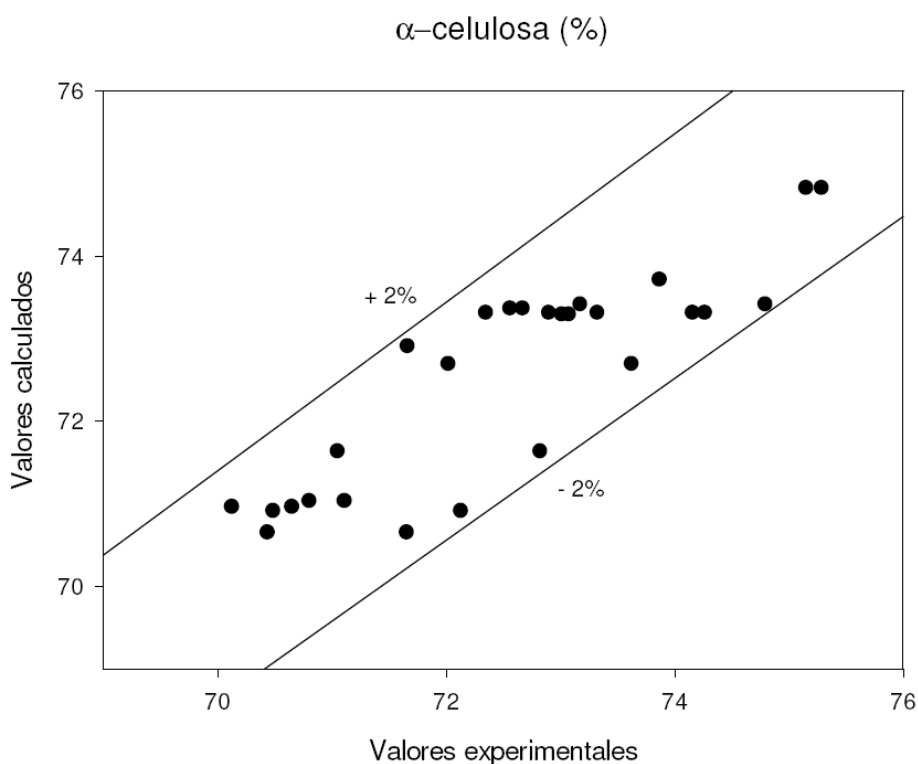


Figura VI.3.80. Contenido en α -celulosa de las pastas de olivo blanqueadas con la mezcla de perborato sódico y peróxido de hidrógeno un una sola etapa calculados mediante la ecuación 6.99, frente a los valores experimentales

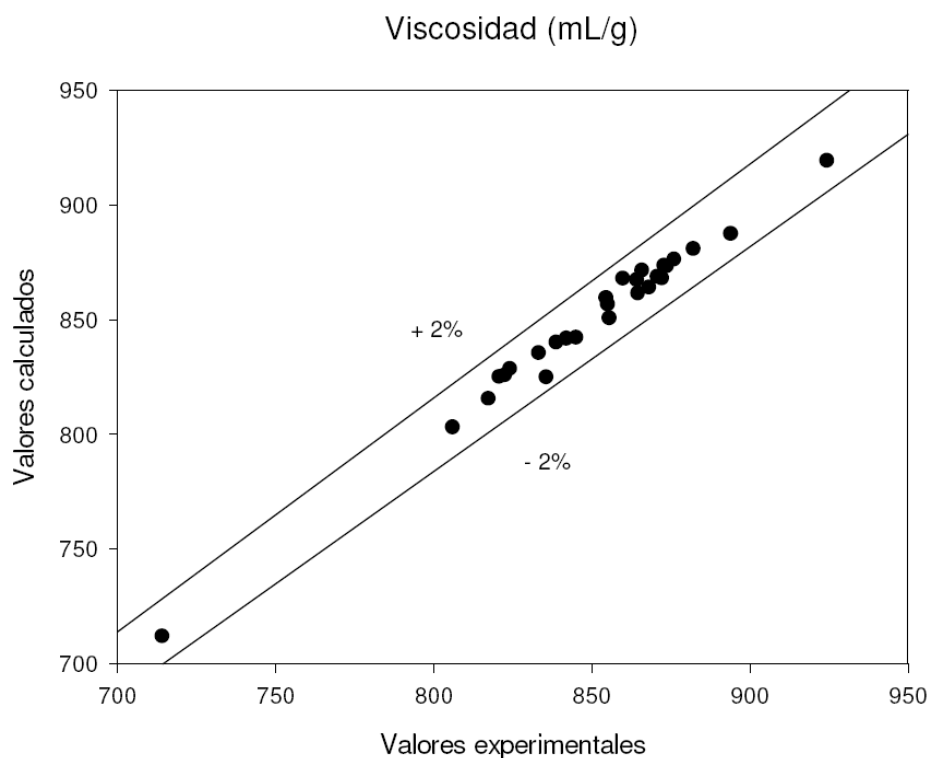


Figura VI.81. Viscosidad de las pastas de olivo blanqueadas con la mezcla de perborato sódico y peróxido de hidrógeno en una sola etapa calculados mediante la ecuación 6.92., frente a los valores experimentales

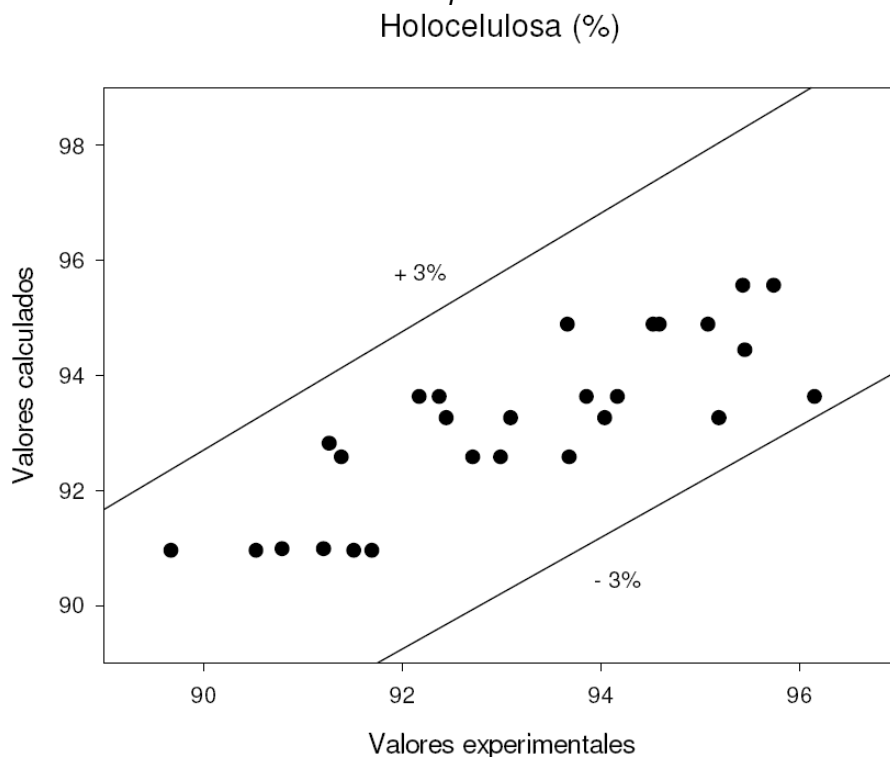


Figura VI.3.82. Contenido en holocelulosa de las pastas de olivo blanqueadas con la mezcla de perborato sódico y peróxido de hidrógeno en una sola etapa calculados mediante la ecuación 6.98. frente a los valores experimentales

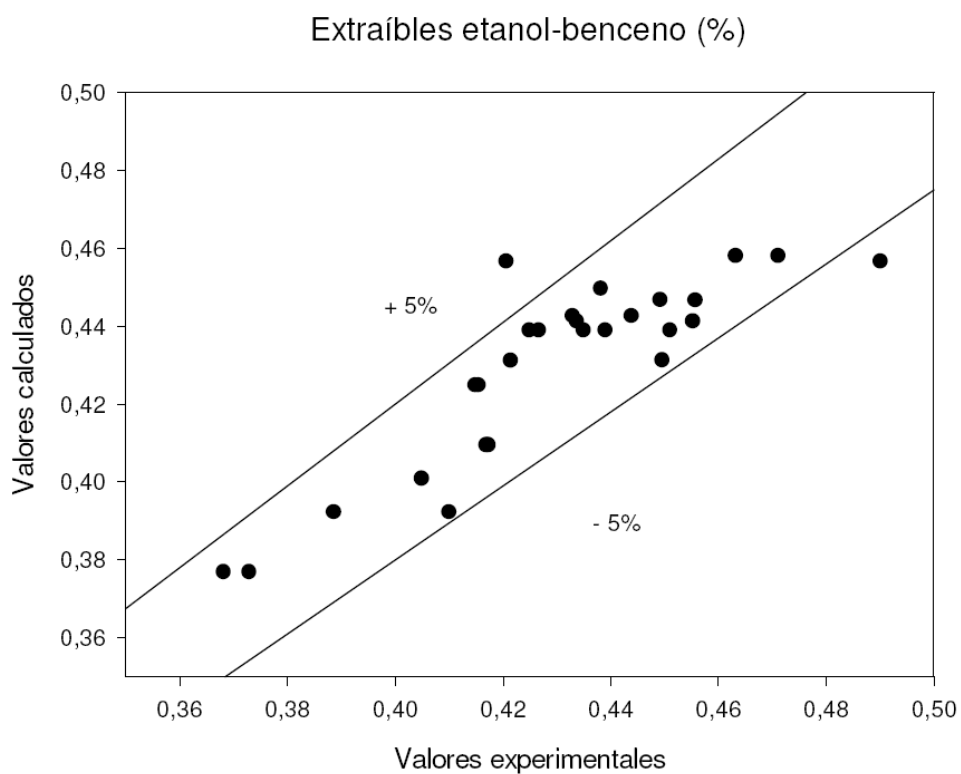


Figura VI.3.83. Contenido en extraíbles etanol-benceno de las pastas de olivo blanqueadas con la mezcla de perborato sódico y peróxido de hidrógeno en una sola etapa calculados mediante la ecuación 6.95., frente a los valores experimentales

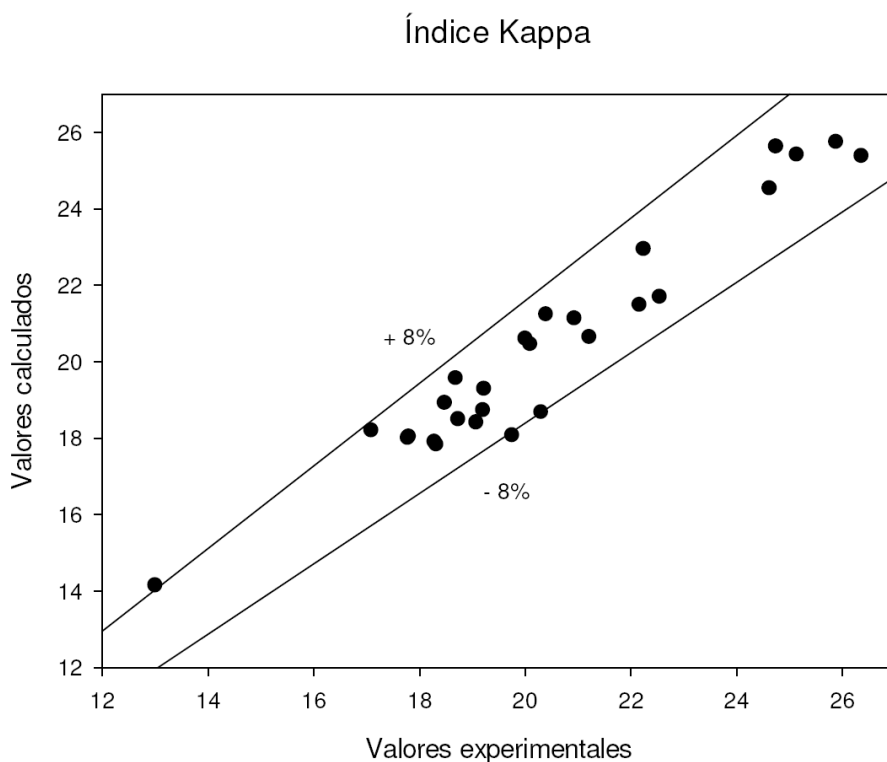


Figura VI.3.84. Índice kappa de las pastas de olivo blanqueadas con la mezcla de perborato sódico y peróxido de hidrógeno en una sola etapa calculados mediante la ecuación 6.91. frente a los valores experimentales

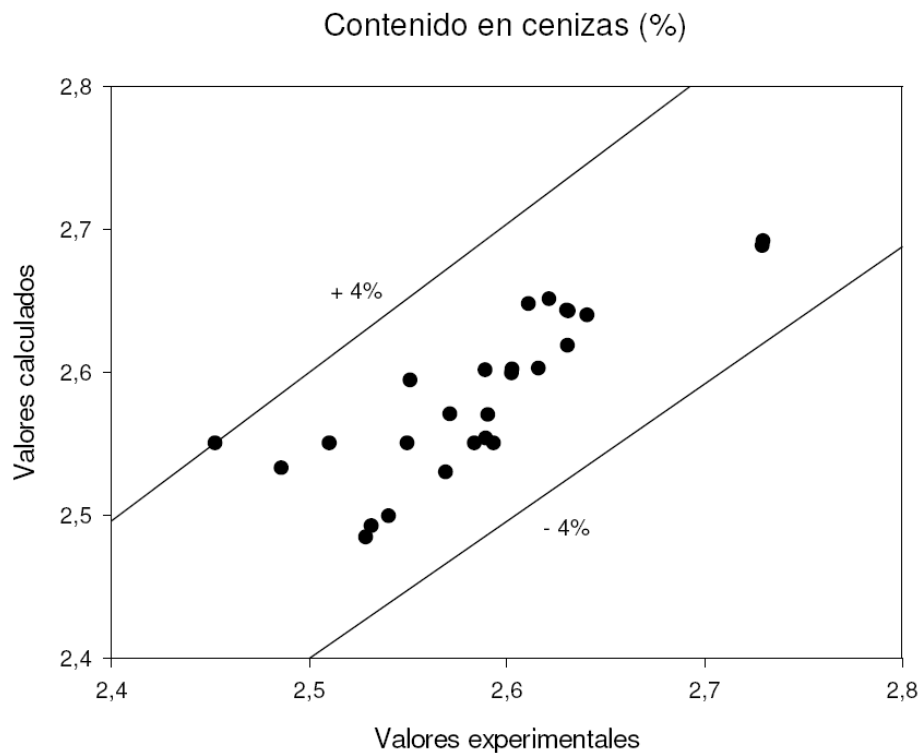


Figura VI.85. Contenido en cenizas de las pastas de olivo blanqueadas con la mezcla de perborato sódico y peróxido de hidrógeno en una sola etapa calculados mediante la ecuación 6.94., frente a los valores experimentales

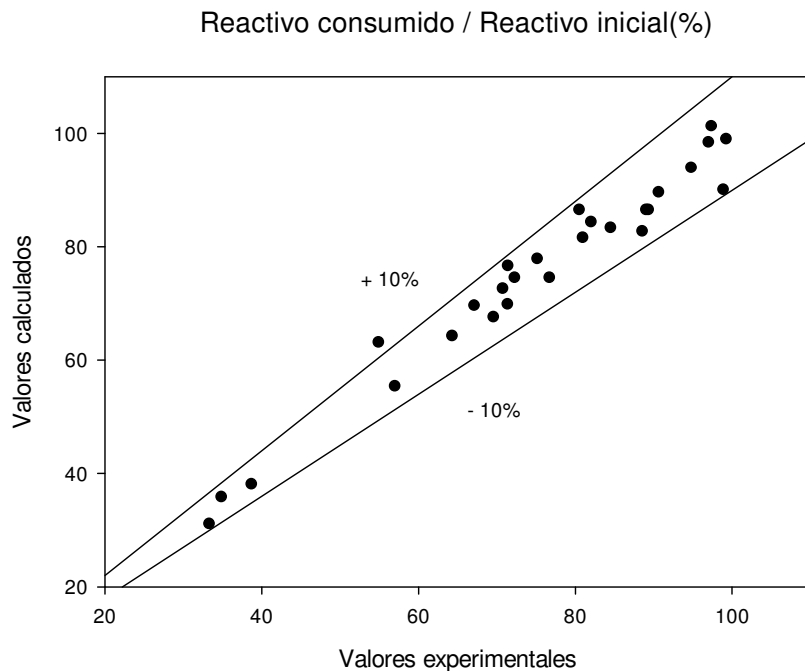


Figura VI.86. Reactivo consumido frente al reactivo inicial en el blanqueo de las pastas de olivo con la mezcla de perborato sódico y peróxido de hidrógeno en una sola etapa calculados mediante la ecuación 6.93, frente a los valores experimentales

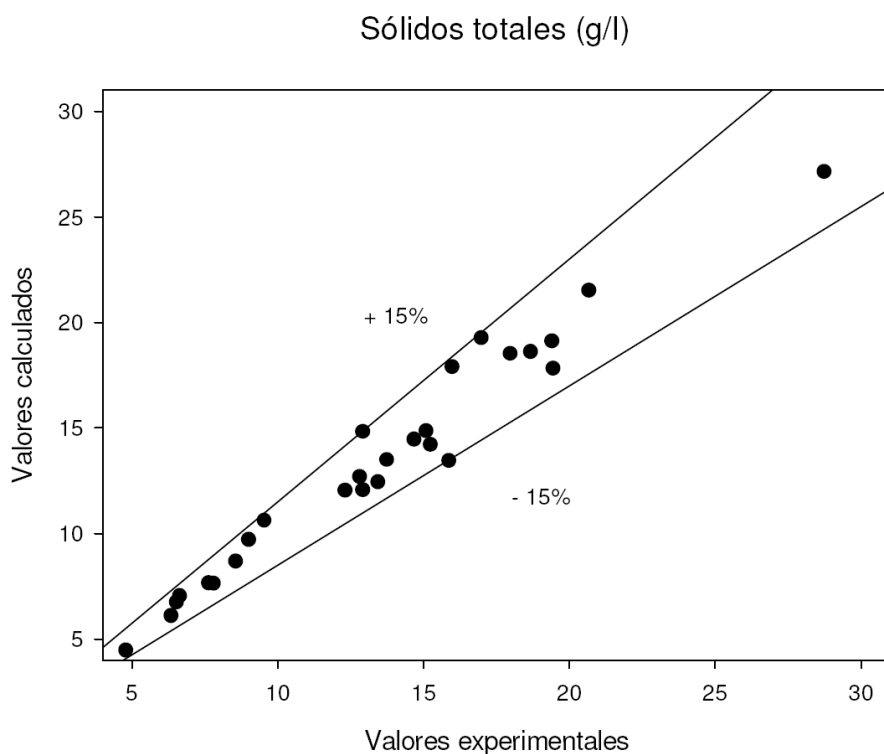


Figura VI.87. Contenido en sólidos totales en el blanqueo de las pastas de olivo con la mezcla de perborato sódico y peróxido de hidrógeno un una sola etapa calculados mediante la ecuación 6.101., frente a los valores experimentales

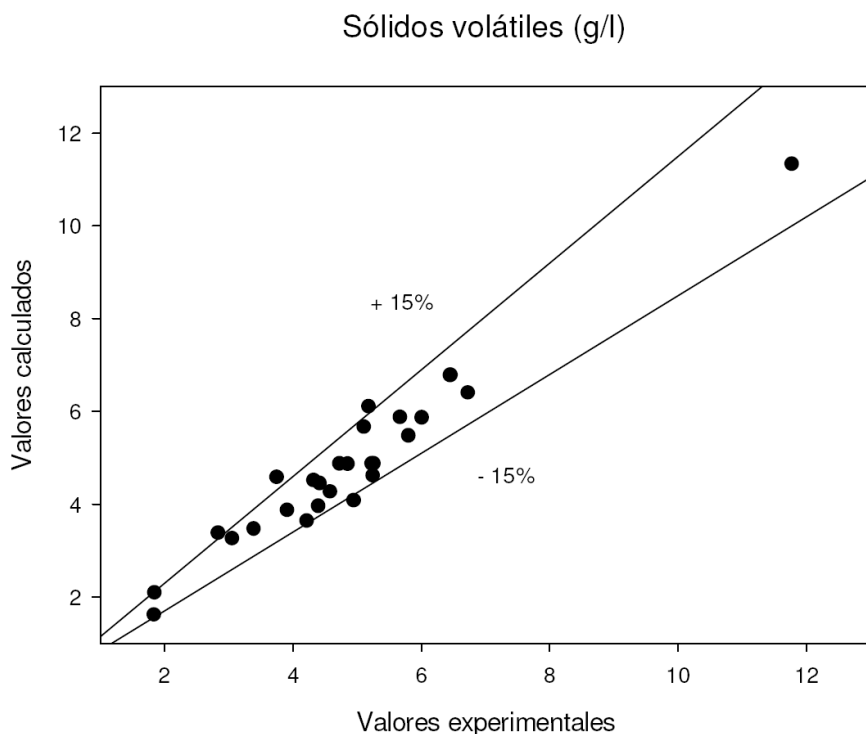


Figura VI.88. Contenido en sólidos volátiles en el blanqueo de las pastas de olivo con la mezcla de perborato sódico y peróxido de hidrógeno un una sola etapa calculados mediante la ecuación 6.102., frente a los valores experimentales

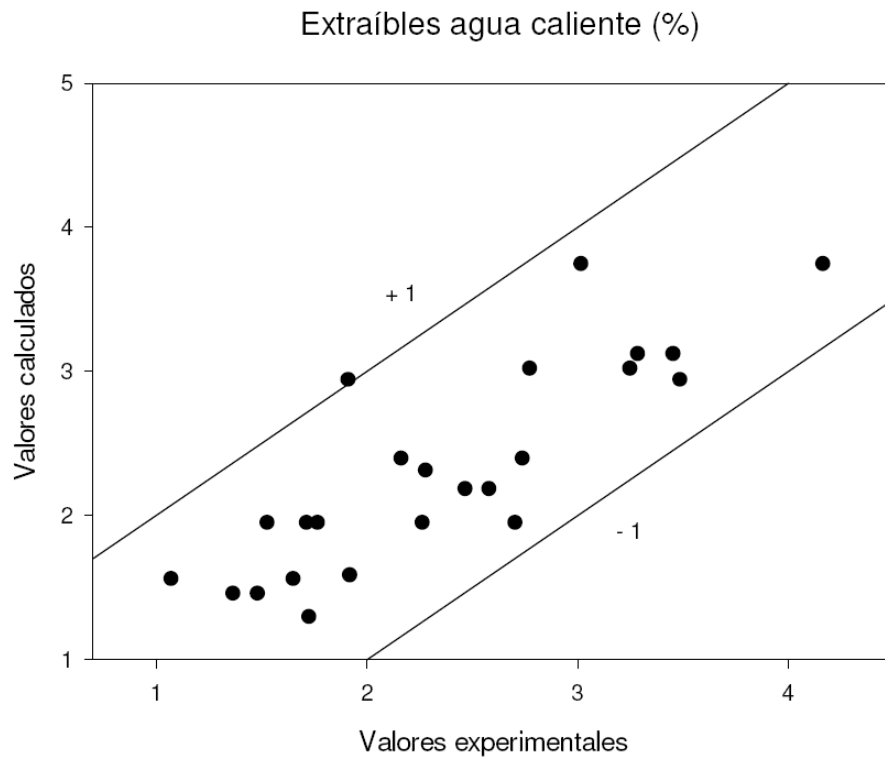


Figura VI.3.89. Contenido en extraíbles agua caliente (%) de las pastas de olivo blanqueadas con la mezcla de perborato sódico y peróxido de hidrógeno un una sola etapa calculados mediante la ecuación 6.96., frente a los valores experimentales

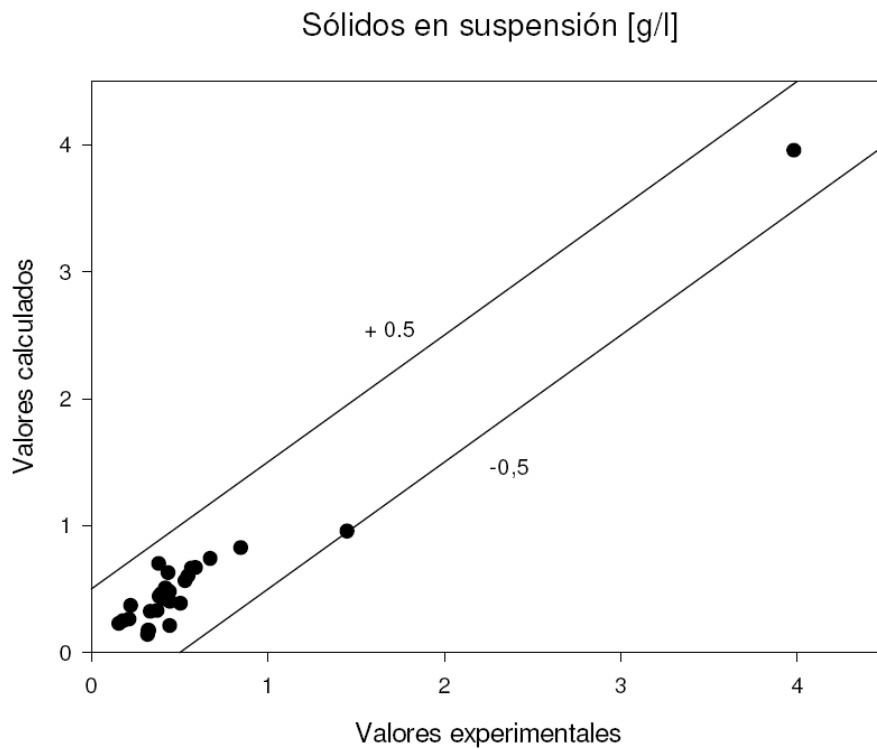


Figura VI.90. Sólidos en suspensión de las pastas de olivo blanqueadas con la mezcla de perborato sódico y peróxido de hidrógeno un una sola etapa calculados mediante la ecuación 6.100., frente a los valores experimentales

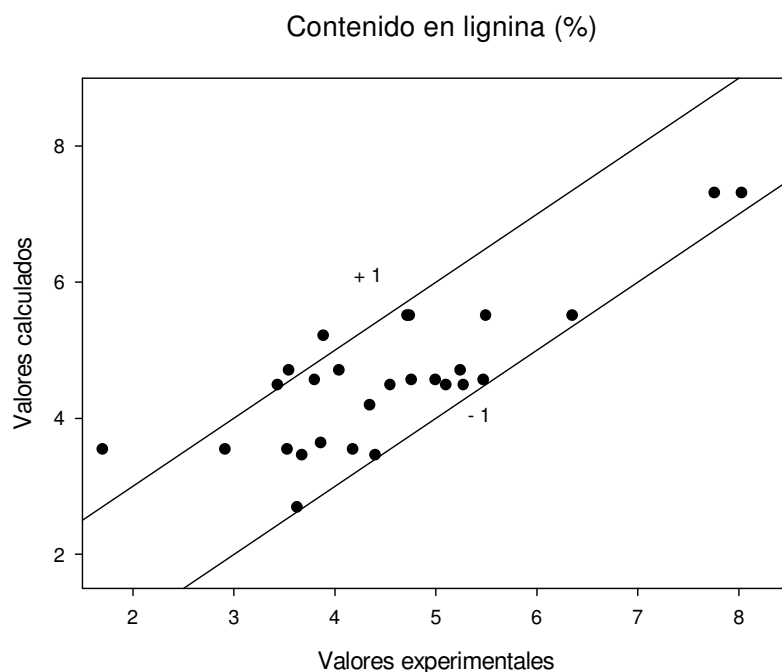


Figura VI.3.91. Contenido en lignina de las pastas de olivo blanqueadas con la mezcla de perborato sódico y peróxido de hidrógeno en una sola etapa calculados mediante la ecuación 6.97., frente a los valores experimentales

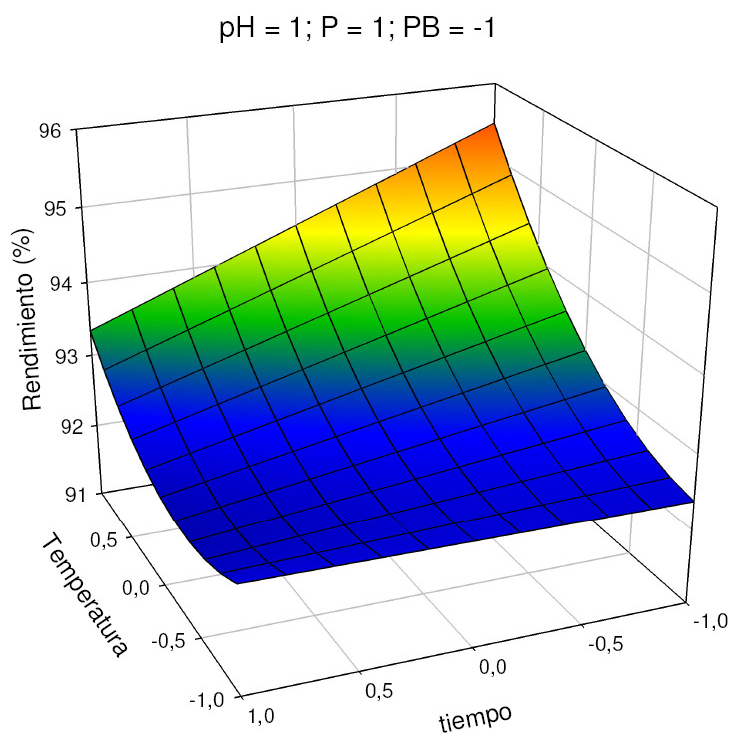


Figura VI.3.92. Variación del rendimiento de pastas de olivo blanqueadas con la mezcla de perborato sódico y peróxido de hidrógeno en una sola etapa, con el tiempo y la temperatura de operación, manteniendo otras variables independientes en sus valores óptimos

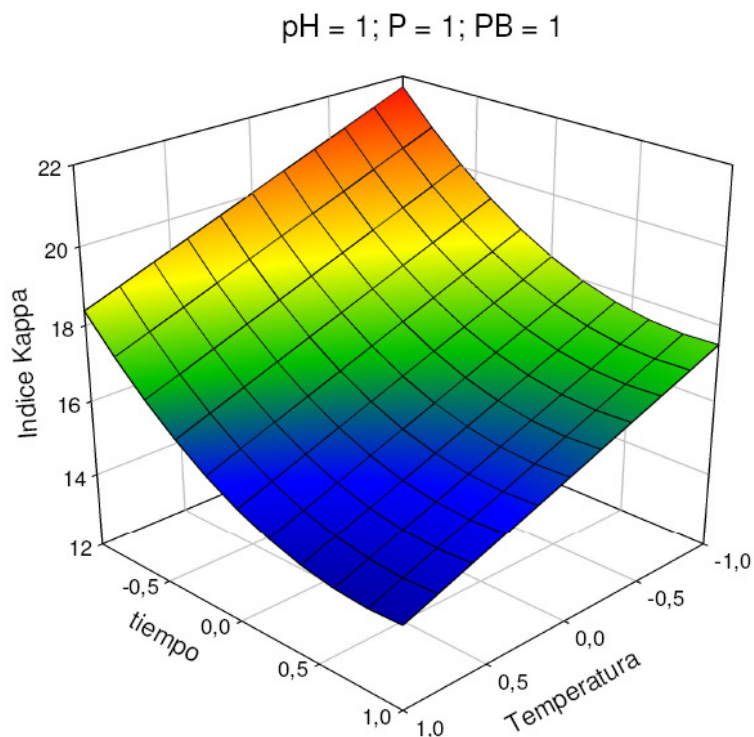


Figura VI.3.93. Variación del índice kappa de las pastas de olivo blanqueadas con la mezcla de perborato sódico y peróxido de hidrógeno en una sola etapa, con el tiempo y la temperatura de operación, manteniendo otras variables independientes en sus valores óptimos

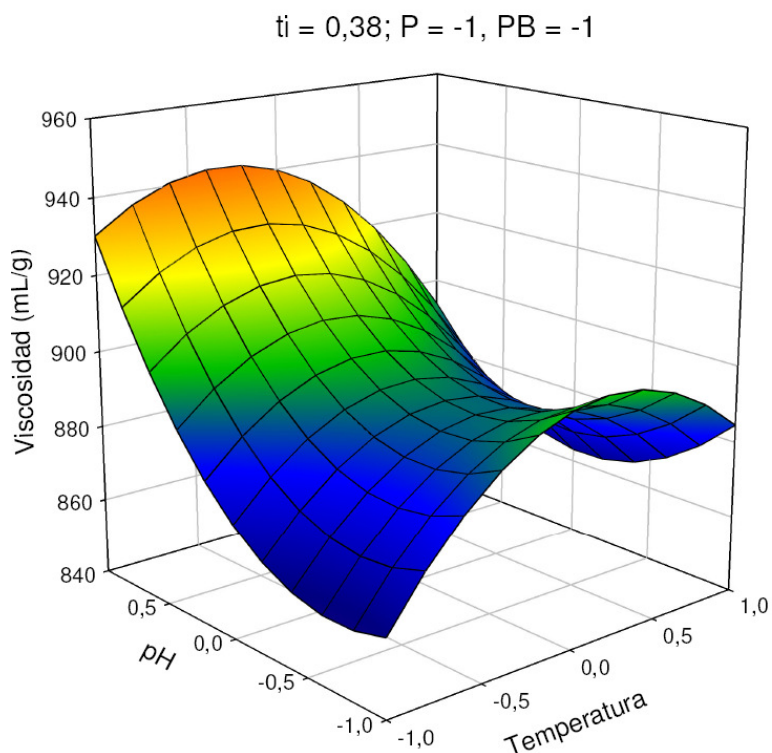


Figura VI.3.94. Variación de la viscosidad de pastas de olivo blanqueadas con la mezcla de perborato sódico y peróxido de hidrógeno en una sola etapa, con el pH y la temperatura de operación, manteniendo otras variables independientes en sus valores óptimos

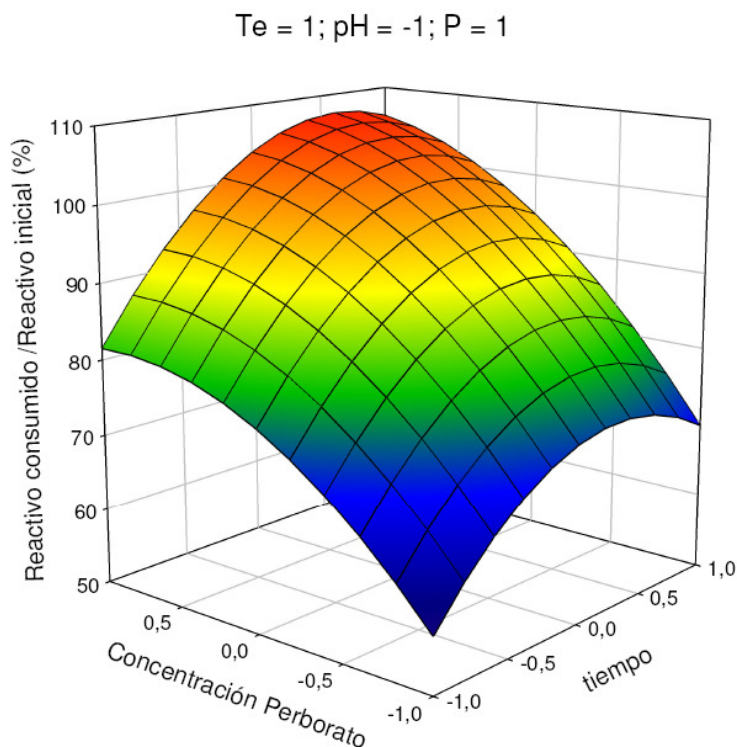


Figura VI.3.95. Variación de la relación reactivo consumido frente a reactivo inicial en el blanqueo de pastas de olivo con la mezcla de perborato sódico y peróxido de hidrógeno en una sola etapa, con la concentración de perborato y el tiempo, manteniendo otras variables independientes en sus valores óptimos

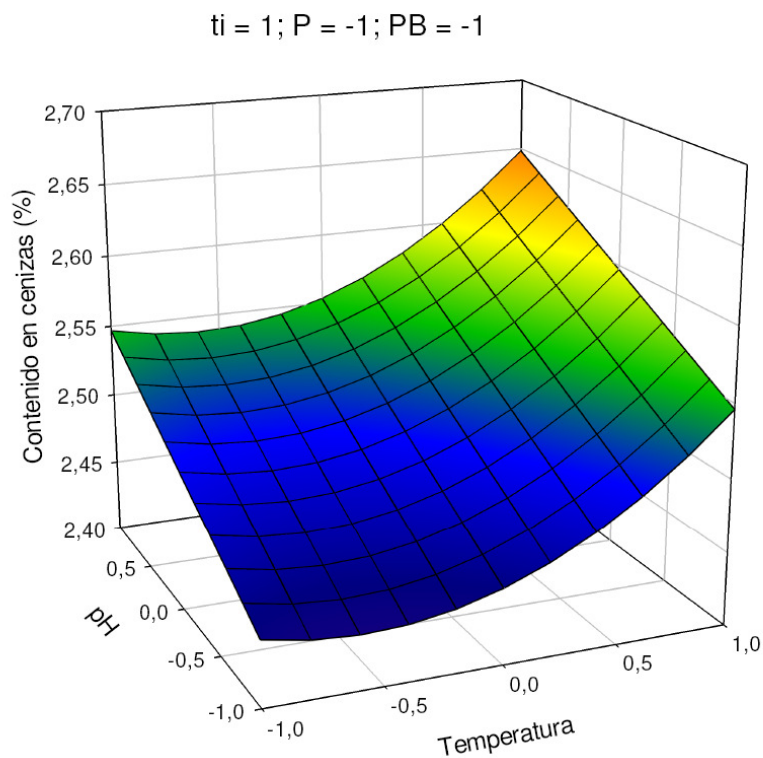


Figura VI.3.96. Variación del contenido en cenizas de pastas de olivo blanqueadas con la mezcla de perborato sódico y peróxido de hidrógeno en una sola etapa, con el pH y la temperatura manteniendo otras variables independientes en sus valores óptimos

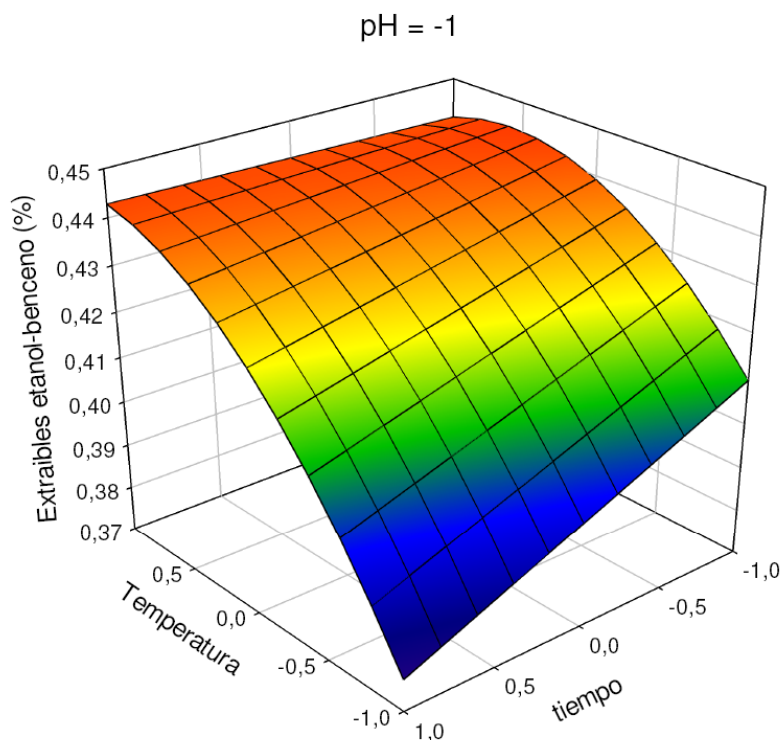


Figura VI.3.97. Variación del contenido en extraíbles etanol – benceno etanol-de las pastas de olivo blanqueadas con la mezcla de perborato sódico y peróxido de hidrógeno en una sola etapa, con la temperatura y tiempo, manteniendo otras variables independientes en sus valores óptimos

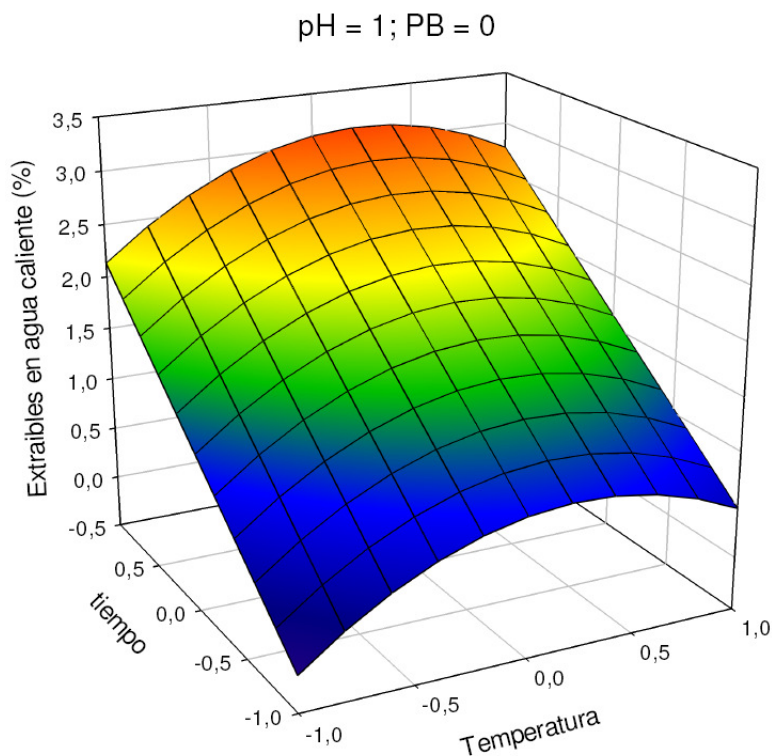


Figura VI.3.98. Variación del contenido en extraíbles en agua caliente de las pastas obtenidas a partir de olivo blanqueadas con la mezcla de perborato sódico y peróxido de hidrógeno en una sola etapa, con el tiempo y la temperatura manteniendo otras variables independientes en sus valores óptimos

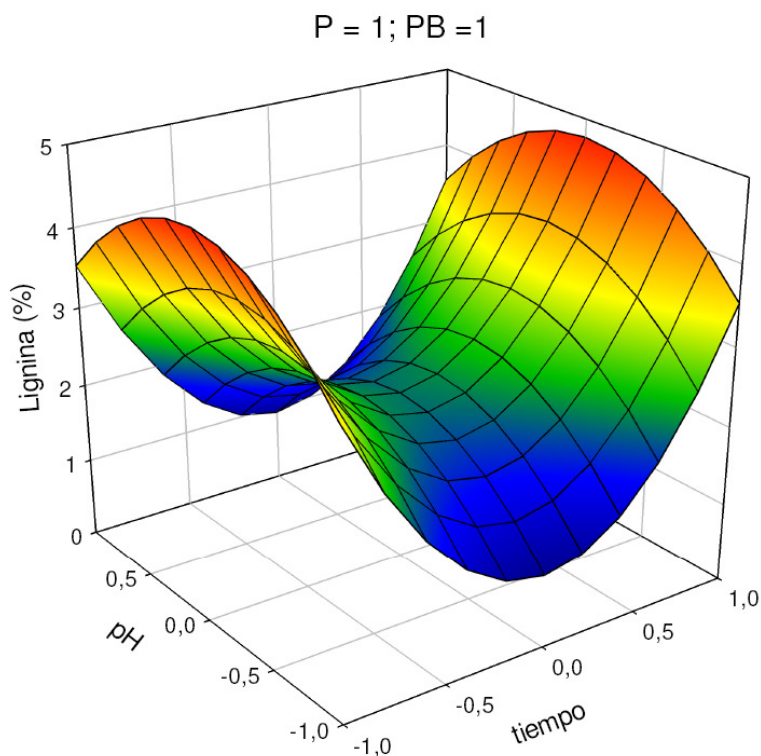


Figura VI.3.99. Variación del contenido en lignina de las pastas obtenidas a partir de olivo blanqueadas con la mezcla de perborato sódico y peróxido de hidrógeno en una sola etapa, con el pH y el tiempo manteniendo otras variables independientes en sus valores óptimos

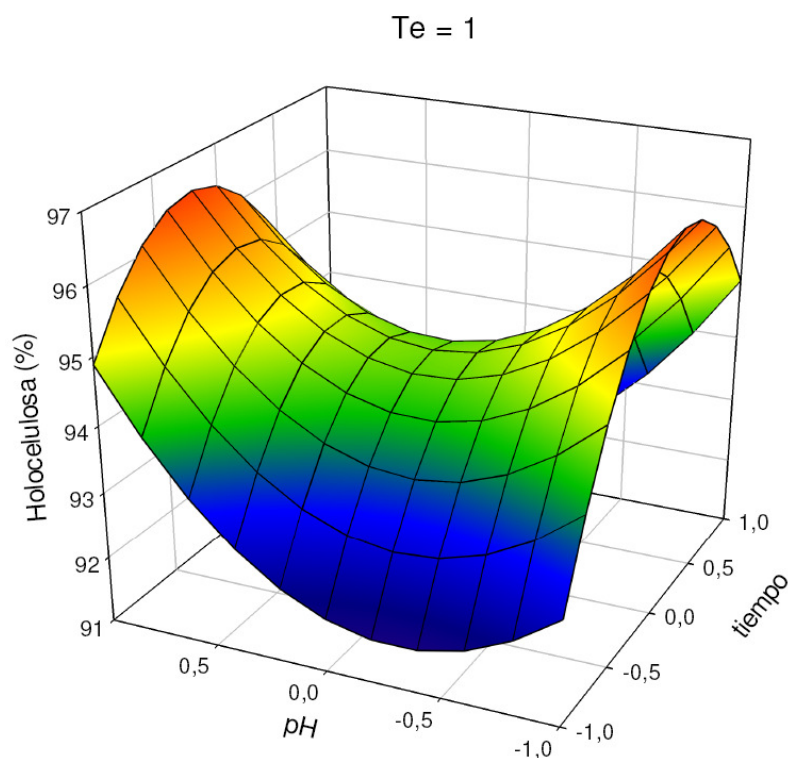


Figura VI.3.100 Variación del contenido en holocelulosa de las pastas de olivo blanqueadas con la mezcla de perborato sódico y peróxido de hidrógeno en una sola etapa, con el pH y el tiempo de operación, manteniendo otras variables independientes en sus valores óptimos

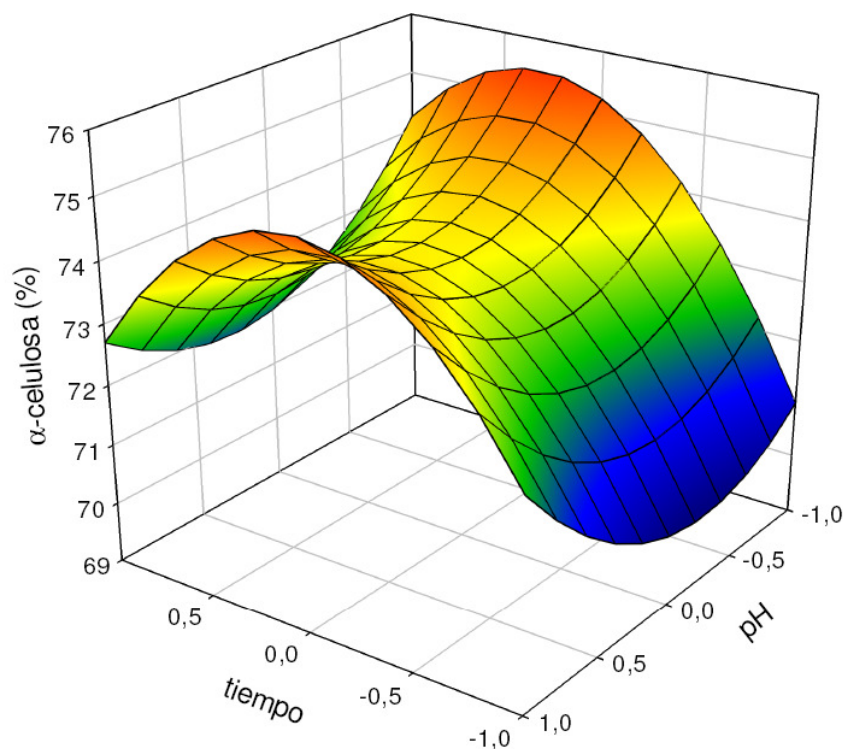


Figura VI.3.101. Variación de contenido en α -celulosa de las pastas obtenidas a partir de olivo blanqueadas con la mezcla de perborato sódico y peróxido de hidrógeno en una sola etapa, con el tiempo y el pH, manteniendo otras variables independientes en sus valores óptimos

$t_i = 1$; $pH = -1$; $PB = -1$

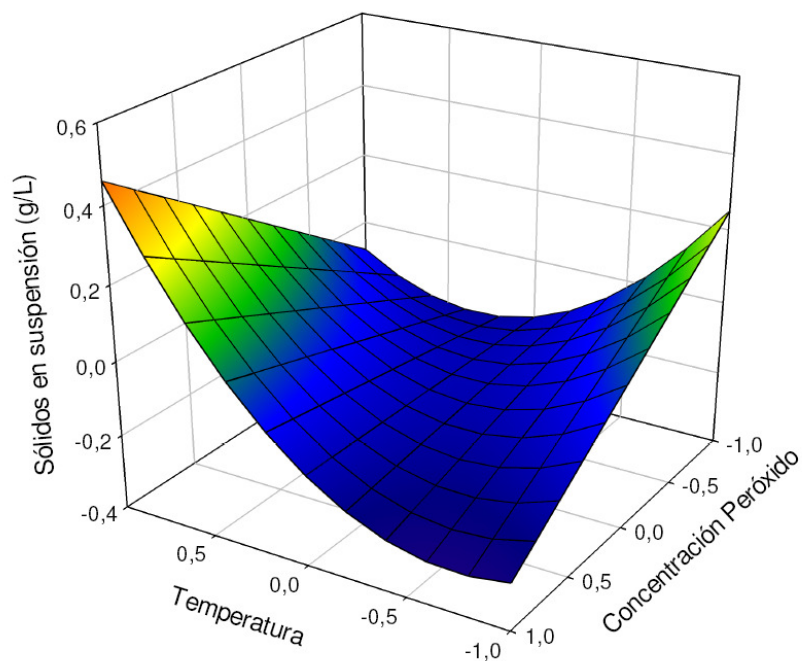


Figura VI.3.102. Variación del contenido en sólidos en suspensión en el blanqueo de las pastas de olivo con la mezcla de perborato sódico y peróxido de hidrógeno en una sola etapa, con la temperatura y la concentración de peróxido, manteniendo otras variables independientes en sus valores óptimos

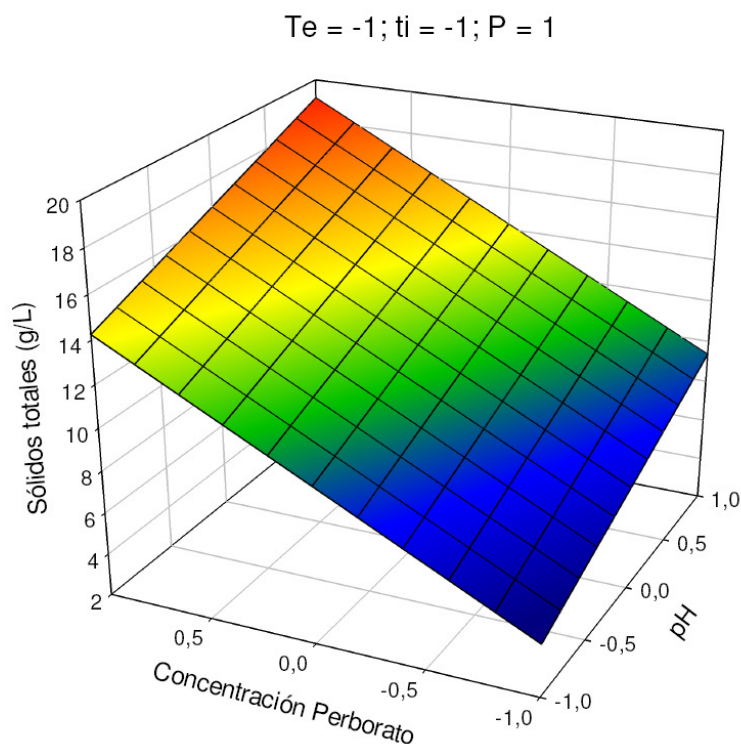


Figura VI.3.103.. Variación del contenido en sólidos totales en el blanqueo de las pastas de olivo con la mezcla de perborato sódico y peróxido de hidrógeno en una sola etapa, con la concentración de perborato y el pH, manteniendo otras variables independientes en sus valores óptimos

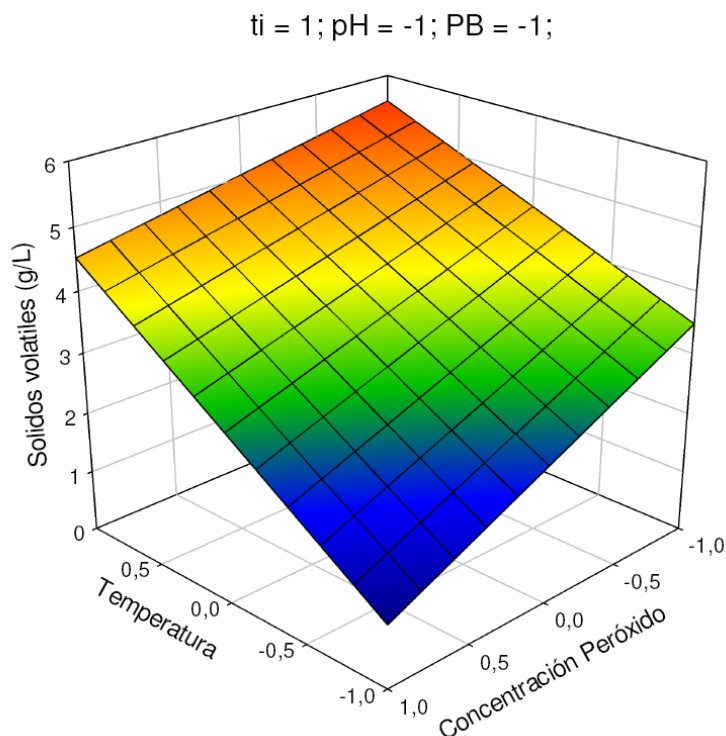


Figura VI.3.104. Variación de contenido en sólidos volátiles en el blanqueo de las pastas de olivo con la mezcla de perborato sódico y peróxido de hidrógeno en una sola etapa, con la temperatura y la concentración de peróxido manteniendo otras variables independientes en sus valores óptimos

VI.3.2.2. Estudios de efecto de refinado sobre las propiedades de las pastas blanqueadas y de hojas de papel correspondientes

En este apartado se procede a los estudios de varios diseños que consideran la influencia del proceso de refinado sobre las pastas de podas de olivo blanqueadas con la mezcla de peróxido de hidrógeno y perborato sódico y sobre las propiedades de las hojas de papel correspondientes.

En todos los casos se utilizan las pastas blanqueadas con las mezclas de perborato sódico y peróxido de hidrógeno en una sola etapa, analizadas en el apartado anterior (VI.3.2.1.).

Con el fin de encontrarla la influencia del proceso de refinado sobre las propiedades de pastas y de las hojas de papel correspondientes (grado de refino, blancura, índice de desgarró, índice de estallido, alargamiento, longitud de ruptura), se ha realizado 5 tipos de distintos modelos de diseños factoriales de experimentos sometiendo las pastas provenientes de los 27 experimentos realizados en los estudios de blanqueo de pastas de podas de olivo a la etanolamina con la mezcla de perborato sódico y peróxido de hidrógeno al tratamiento mecánico de 0, 500, 750 y/o 100 revoluciones PFI, tal y como se detalla en el apartado VI.3.

VI.3.2.2.1. Propiedades las pastas y de hojas de papel sin refino (Modelo 0)

Los valores considerados de las pastas refinadas a 0 PFI (**Modelo 0**), para las variables independientes de operación elegidas (temperatura, tiempo de proceso, pH y concentración de ácido peracético y peróxido de hidrógeno), y para los veintisiete experimentos que requiere el diseño factorial de experimentos seguido, se presentan en la tabla VI.3.34. del apartado anterior VI.3.2.1. Estos valores corresponden a los valores normalizados que se presentan en la tabla VI.3.35., del mismo apartado.

Los resultados obtenidos para las variables que caracterizan a las pastas celulósicas obtenidas y a las hojas de papel correspondientes (grado de refino, índice de blancura, índice de desgarró, índice de estallido, alargamiento, longitud de ruptura) para el Modelo 0 , se presentan en la tabla VI.3.40.

Los valores presentados en dichas tablas difieren en menos del 10% de sus valores medios, obtenidos en tres determinaciones distintas en otros tantos experimentos, en cada caso.

De modo similar que en los apartados anteriores, con el objetivo de estudiar la influencia de las variables del proceso de blanqueo de pasta de podas de olivo a la etanolamina con la mezcla de peróxido de hidrógeno y perborato sódico en una sola etapa (temperatura, tiempo, pH, concentración de perborato sódico y concentración de peróxido de hidrógeno), sobre las variables que caracterizan a las pastas blanqueadas, se aplica el análisis de regresión múltiple tal como se ha explicado con anterioridad, considerando como variables independientes las

cinco variables de operación de la tabla VI.3.34., esas mismas variables al cuadrado y sus interacciones dos a dos, a la vez que se aplican los datos experimentales de las variables dependientes (que caracterizan a las pastas), de la tabla VI.3.40.

La selección de los términos estadísticamente significativos del modelo polinómico utilizado se desarrolla con el criterio de poseer un valor de F (de Snedecor) mayor de 4 y un nivel significación “p” asociado al t-Student, considerando que los intervalos de confianza al 95% para los coeficientes de cada variable o parámetro constante de los modelos, no incluyan al cero.

De modo similar que en los apartados precedentes, al ajustar los datos experimentales a un modelo polinómico de segundo grado, mediante un programa de regresión múltiple, se encuentra las siguientes ecuaciones que relacionan las variables de operación con las que caracterizan las propiedades de las pastas y de hojas de papel:

$$\text{SR} = 18.8593 + 0.2361X_{Te} + 0.6528X_{ti} + 0.3194X_{pH} - 0.9917X_{ti}^2 + 0.7583X_{PB}^2 - 0.3594X_{Te}X_{ti} - 0.3281X_{Te}X_{PB} - 0.4844X_{ti}X_{pH} - 0.2969X_{ti}X_{PB} - 0.3281X_{pH}X_{PB} \quad 6.103.$$

$$\text{IB} = 62.9080 + 2.6865X_{Te} + 2.7136X_{ti} + 1.9837X_{pH} + 1.9268X_P + 1.7244X_{PB} - 2.2783X_{ti}^2 + 1.2845X_{pH}^2 + 0.5424X_{ti}X_P - 0.8408X_PX_{PB} \quad 6.104$$

$$\text{LR} = 1.855.7520 + 45.9070X_{Te} + 117.9900X_{ti} + 59.9776X_{pH} + 62.9423X_P - 199.2714X_{ti}^2 - 81.4909X_{pH}^2 + 142.1856X_P^2 + 135.1205X_{PB}^2 - 36.4496X_{Te}X_{pH} + 44.7315X_{Te}X_P + 69.5137X_{ti}X_{pH} - 57.3541X_{ti}X_{PB} - 36.6679X_{pH}X_P \quad 6.105$$

$$\text{ID} = 1.2359 + 0.0781X_{ti} + 0.0488X_P + 0.0576X_{PB} + 0.0461X_{PB}^2 - 0.0415X_{ti}X_{PB} \quad 6.106$$

$$\text{IE} = 1.1423 + 0.0338X_{Te} + 0.0473X_{ti} + 0.0408X_P \quad 6.107$$

$$\text{AL} = 0.8742 + 0.0232X_{Te} + 0.0328X_{ti} + 0.0603X_{pH} + 0.0478X_P + 0.0460X_{Te}^2 + 0.0273X_{Te}X_{ti} - 0.0267X_{Te}X_{PB} - 0.0305X_{ti}X_{PB} + 0.0258X_{pH}X_{PB} \quad 6.108.$$

Donde SR representa el grado de refino (SR), IB la blancura (%), ID el índice de desgarró (mNm²/g), LR la longitud de ruptura (m), IE el índice de estallido (kN/g), AL el alargamiento (%), X_{Te} la temperatura normalizada, X_{ti} el tiempo de proceso normalizado, X_{pH} el pH normalizado, X_P la concentración de peróxido de hidrógeno normalizada, y X_{PB} la concentración de perborato sódico normalizada.

Los valores estimados mediante las ecuaciones anteriores reproducen los resultados experimentales de las distintas variables dependientes consideradas para las pastas, con errores menores del 3% para la blancura, del 4% para el grado de refino, del 5% para la longitud de ruptura, del 8% para el alargamiento y el índice de desgarró, y del 10% para el índice de desgarró. Esos resultados se puede observar en las figuras VI.3.105.-VI.3.110.

En la tabla VI.3.41. se presentan los valores de F de Snedecor, los mayores de p, los menores de t de Student, r múltiple y r cuadrado para las ecuaciones anteriores.

De forma semejante a los estudios anteriormente analizados, en la tabla VI.3.42., se determina los valores óptimos y los correspondientes valores requeridos para las variables

independientes, encontrados al utilizar la programación no lineal múltiple, mediante el método de More y Toraldo señalado antes.

En la tabla VI.3.43., se muestran los valores de los porcentajes de desviaciones máximas respecto a sus valores óptimos calculados para las variables dependientes consideradas. De este modo se puede determinar qué variables independientes influyen en mayor o menor medida sobre las variables dependientes consideradas.

De la observación de la tabla anterior y de las figuras VI.3.111. a VI.3.116., podemos de forma general derivar, que la temperatura repercute en la mayor medida sobre el valores del grado de refino (10,33%), el tiempo sobre los valores de la blancura (9,20%), de la longitud de ruptura (18,26%), del índice de estallido (7,48%) y del alargamiento (13,61%). Finalmente la concentración de perborato sódico es la variable que influye en la mayor medida sobre el valor del índice de desgarro (8,54%). Se observa además, que la temperatura es una de las variables más dominantes en caso del alargamiento (13,61%). Las variables de operación de mediana influencia son las concentraciones de agentes de blanqueo empleados.

Asimismo, de forma general, se puede constatar que la oscilación del valor del pH muestra la limitada influencia sobre los valores de la longitud de ruptura, del índice de desgarro, y del índice de estallido, y la intermedia para el caso del alargamiento, del grado de refino y de la blancura.

Para conseguir el mínimo grado de refino (15,52 °SR), conviene emplear los valores bajos de concentración de perborato (-0,63) y mínimos de otras variables de operación (-1), de esta forma se favorece el proceso de elaboración de hojas de papel. En la figura VI.3.111., se puede observar que la reducción del valor de grado de refino disminuye a medida que se vaya reduciendo el tiempo de operación.

Para obtener los valores óptimos de blancura (72,84%), he de aplicar condiciones más energéticas, manteniendo el elevado tiempo de operación (0,71) y los valores altos (1) de otras variables independientes. La temperatura (7,38%) y el tiempo de la operación (9,20%) son las variables independiente que presentan la mayor desviación respecto al valor óptimos, tal y como se puede observar en la figura VI.3.112.

Para favorecer el conjunto de las propiedades físicas de las hojas de papel analizadas, sería factible trabajar con la concentración de peróxido alta (1), y el tiempo medio alto (0,46) para el caso de longitud de ruptura y alto (1) para el índice de desgarro, el índice de estallido, y el alargamiento. Obtener el valor máximo de índice de estallido (1,26 kN/g), de acuerdo con la ecuación 6.107., no depende de los valores del pH y de la concentración de perborato sódico. Además, de acuerdo con la tabla VI.3.42 y con la ecuación 6.106., el valor máximo de índice de desgarro (1,43 mNm²/g), se obtiene realizando el proceso de blanqueo con la elevada

concentración de perborato sódico. La temperatura y el pH de operación, como se puede observar en la figura VI.3.111., no influyen sobre esta variable dependiente.

Para obtener el valor óptimo de longitud de ruptura (2326,22 m), además de lo indicado anteriormente, he de operar con la baja concentración de perborato sódico (-1) y el pH medio (0,12). En la figura VI.3.113., se puede estimar los cambios del valor de longitud de ruptura en función del tiempo y de la concentración de peróxido, manteniendo otras variables en sus valores.

En cuanto al alargamiento, el valor máximo (1,14%), se alcance empleando el valor bajo de concentración de perborato sódico (-1) y los valores altos de otras variables de operación (1). De acuerdo con la tabla VI.3.43, este valor de esta variable muestra la limitada sensibilidad (0,16%) al cambio de la concentración de perborato sódico, siendo la temperatura y el tiempo de operación las variables que en la mayor medida determinan el valor del alargamiento, tal y como se puede observar en la figura VI.3.116.

Tabla VI.3.40. Valores experimentales de las propiedades de las hojas de papel obtenidas a partir del blanqueo de las pastas de podas de olivo a la etanolamina con la mezcla de peróxido de hidrógeno y perborato sódico, refinadas a 0 revoluciones PFI (Modelo 0)

| Ensayo | Modelo 0 (Refino 0) | | | | | |
|--------|---------------------|-------|---------|------|------|------|
| | SR | IB | LR | ID | IE | AL |
| 1 | 17,50 | 72,69 | 2158,85 | 1,42 | 1,27 | 1,10 |
| 2 | 19,75 | 63,28 | 2002,46 | 1,37 | 1,18 | 1,04 |
| 3 | 20,25 | 67,19 | 2139,25 | 1,41 | 1,31 | 1,05 |
| 4 | 19,25 | 64,91 | 1735,35 | 1,30 | 1,16 | 0,85 |
| 5 | 19,75 | 64,64 | 1703,26 | 1,22 | 1,17 | 0,96 |
| 6 | 19,50 | 65,33 | 1806,12 | 1,26 | 1,11 | 0,88 |
| 7 | 18,00 | 61,60 | 2008,92 | 1,36 | 1,20 | 0,88 |
| 8 | 17,00 | 56,00 | 1607,12 | 0,98 | 1,08 | 0,79 |
| 9 | 19,50 | 65,20 | 2197,84 | 1,34 | 1,27 | 0,98 |
| 10 | 20,00 | 64,79 | 2077,50 | 1,33 | 1,12 | 0,97 |
| 11 | 19,50 | 63,74 | 1763,58 | 1,44 | 1,17 | 0,84 |
| 12 | 19,00 | 55,65 | 1770,71 | 1,31 | 1,11 | 0,84 |
| 13 | 18,50 | 60,84 | 1684,46 | 1,34 | 1,08 | 1,13 |
| 14 | 17,50 | 54,57 | 1650,29 | 1,09 | 1,11 | 0,82 |
| 15 | 16,50 | 55,05 | 1654,35 | 1,14 | 1,02 | 0,80 |
| 16 | 17,25 | 54,70 | 1658,21 | 1,19 | 0,96 | 0,80 |
| 17 | 19,50 | 65,87 | 1905,38 | 1,27 | 1,06 | 0,96 |
| 18 | 18,50 | 58,60 | 1783,46 | 1,25 | 1,09 | 0,90 |
| 19 | 18,00 | 62,92 | 1691,21 | 1,29 | 1,08 | 0,84 |
| 20 | 17,00 | 58,78 | 1640,22 | 1,20 | 1,08 | 0,85 |
| 21 | 18,75 | 66,02 | 1851,66 | 1,18 | 1,17 | 0,87 |
| 22 | 18,25 | 62,81 | 1715,33 | 1,21 | 1,21 | 0,80 |
| 23 | 19,25 | 64,48 | 2072,27 | 1,25 | 1,18 | 0,98 |
| 24 | 19,00 | 61,52 | 1942,08 | 1,21 | 1,10 | 0,87 |
| 25 | 19,50 | 64,74 | 1990,56 | 1,42 | 1,17 | 0,90 |
| 26 | 19,00 | 60,71 | 2009,65 | 1,15 | 1,21 | 0,85 |
| 27 | 19,50 | 64,00 | 1823,00 | 1,27 | 1,15 | 0,91 |

SR: Grado de refino (°SR), IB: Blancura (%), ID: Índice de desgarro (mNm²/g), (%), LR: Longitud de ruptura (m), IE: Índice de estallido (kN/g), AL: Alargamiento (%),

Tabla VI.3.41. Valores de parámetros estadísticos para las ecuaciones que relacionan las variables dependientes de las pastas blanqueadas con las variables de operación

| Variable dependiente | Parámetros estadísticos | | | | |
|----------------------|-------------------------|--------|----------------|---------|----------------|
| | F de Snedecor | P < | T de Student > | R mult. | R ² |
| SR | 11,6811 | 0,044 | 2,19 | 0,9378 | 0,8795 |
| IB | 91,2541 | 0,0119 | 2,82 | 0,9898 | 0,9797 |
| LR | 15,5495 | 0,058 | 2,08 | 0,9693 | 0,9396 |
| ID | 21,3594 | 0,0303 | 2,32 | 0,9142 | 0,8357 |
| IE | 10,8149 | 0,0125 | 2,71 | 0,765 | 0,5852 |
| AL | 12,7776 | 0,0295 | 2,38 | 0,9334 | 0,8712 |

Tabla VI.3.42. Valores de las variables de operación en el blanqueo de pastas de olivo a la etanolamina con la mezcla de perborato sódico y peróxido de hidrógeno en una sola etapa, para obtener valores óptimos para las variables dependientes relacionadas con las pastas blanqueadas (Modelo 0).

| Variable dependiente | Valor óptimo de la variable dependiente (máximo o mínimo*) | Valores normalizados de las variables independientes para obtener valores óptimos de las variables dependientes | | | | |
|----------------------|--|---|----------|----------|-------|----------|
| | | X_{Te} | X_{ti} | X_{pH} | X_P | X_{PB} |
| SR* | 15,52 | -1 | -1 | -1 | -1 | -0,63 |
| IB | 72,84 | 1 | 0,71 | 1 | 1 | 1 |
| LR | 2326,22 | 1 | 0,46 | 0,12 | 1 | -1 |
| ID | 1,43 | | 1 | | 1 | 1 |
| IE | 1,26 | 1 | 1 | | 1 | |
| AL | 1,14 | 1 | 1 | 1 | 1 | -1 |

Tabla VI.3.43. Valores de las variaciones máximas de las variables dependientes al cambiar una variable de operación manteniendo los restantes en sus valores óptimos, expresados como porcentaje de desviación respecto al óptimo (Modelo 0)

| Variable dependiente | Valores normalizados de las variables independientes para obtener las desviaciones máxima de las variables dependientes respecto al óptimo, al variar una variable de operación manteniendo las restantes en sus valores óptimos | | | | |
|----------------------|--|----------|----------|--------|----------|
| | X_{Te} | X_{ti} | X_{pH} | X_P | X_{PB} |
| SR | 10,33% | 21,84% | 4,12% | 2,66% | 9,84% |
| IB | 7,38% | 9,20% | 5,54% | 2,98% | 2,43% |
| LR | 7,43% | 18,26% | 3,96% | 11,37% | 5,81% |
| ID | 0,00% | 5,14% | 0,00% | 6,85% | 8,54% |
| IE | 5,35% | 7,48% | 0,00% | 6,45% | 0,00% |
| AL | 13,61% | 15,85% | 6,04% | 8,36% | 0,16% |

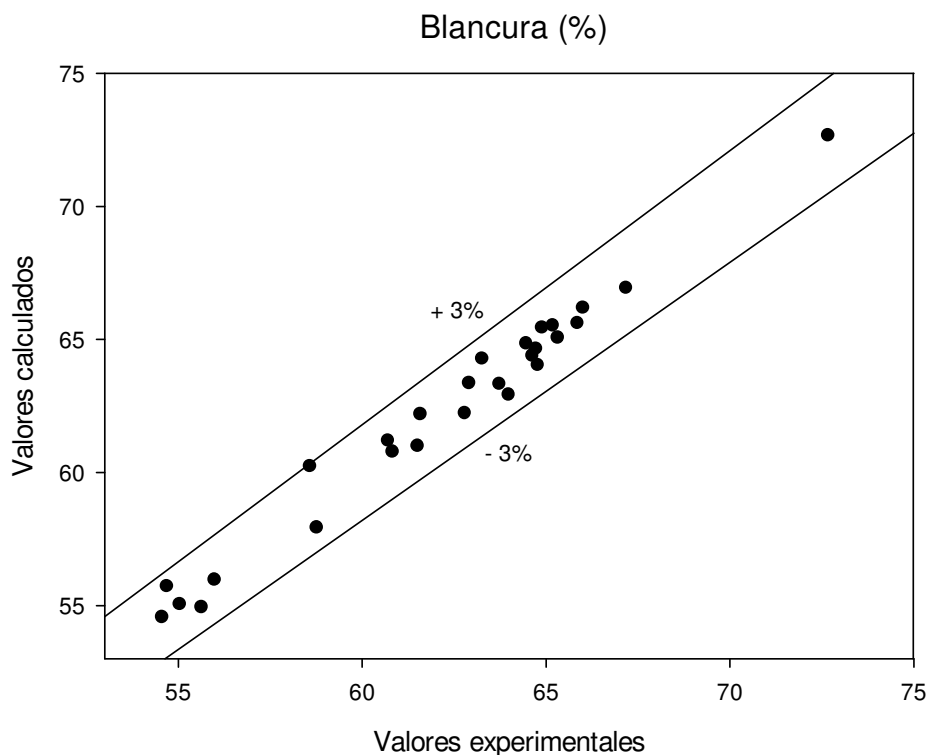


Figura VI.3.105. Blancura de las pastas de olivo blanqueadas con la mezcla de perborato sódico y peróxido de hidrógeno un una sola etapa calculados mediante la ecuación 6.104., frente a los valores experimentales

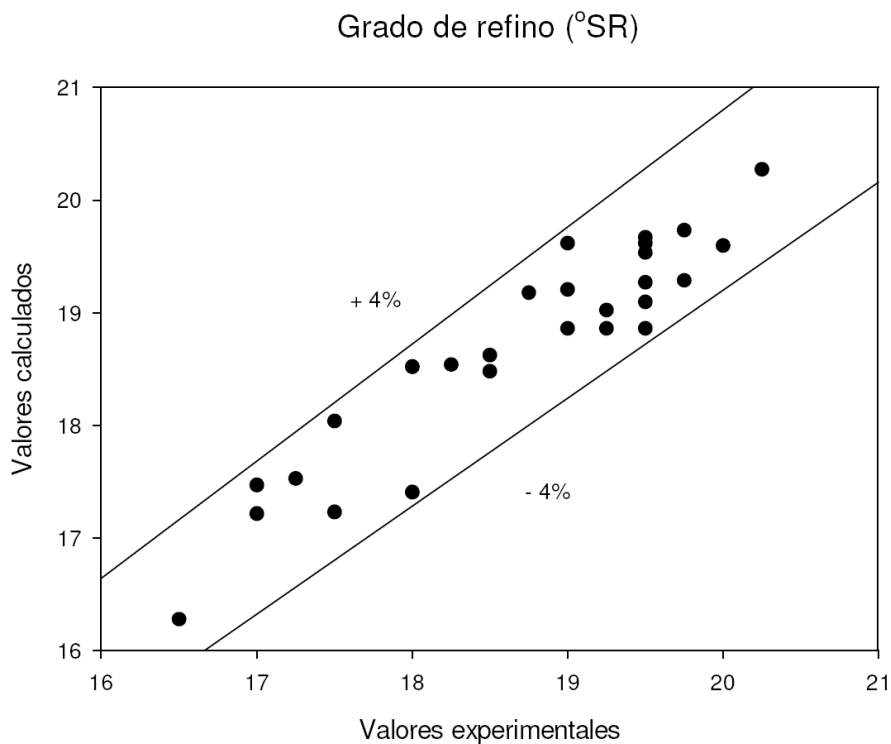


Figura VI.3.106. Grado de refino de las pastas de olivo blanqueadas con la mezcla de perborato sódico y peróxido de hidrógeno un una sola etapa calculados mediante la ecuación 6.103., frente a los valores experimentales

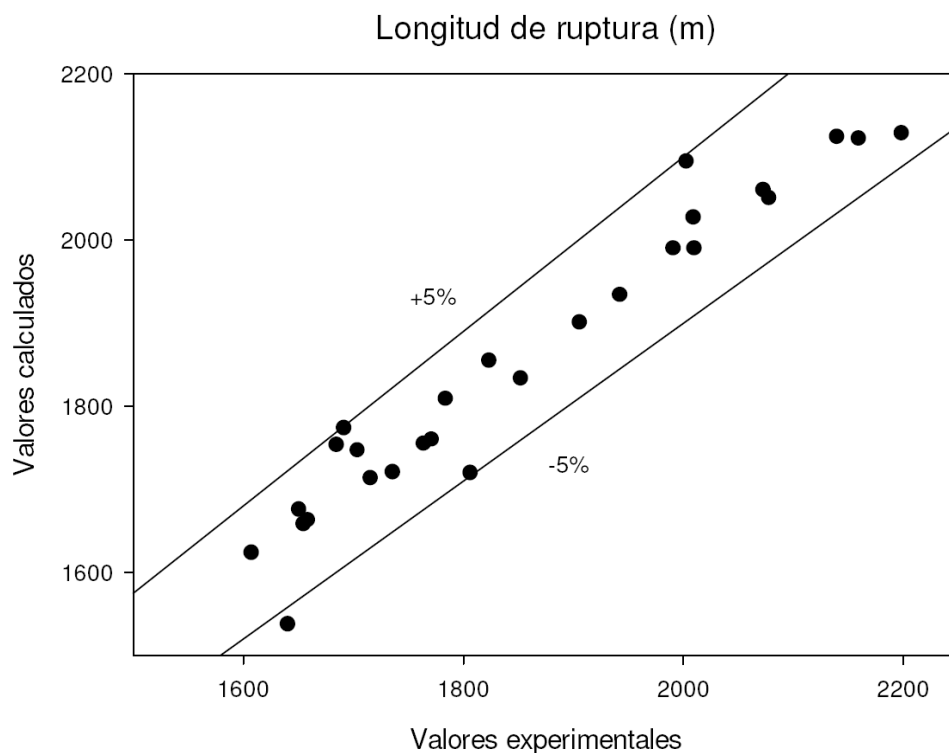


Figura VI.3.107. Longitud de ruptura de las pastas de olivo blanqueadas con la mezcla de perborato sódico y peróxido de hidrógeno un una sola etapa calculados mediante la ecuación 6.105., frente a los valores experimentales

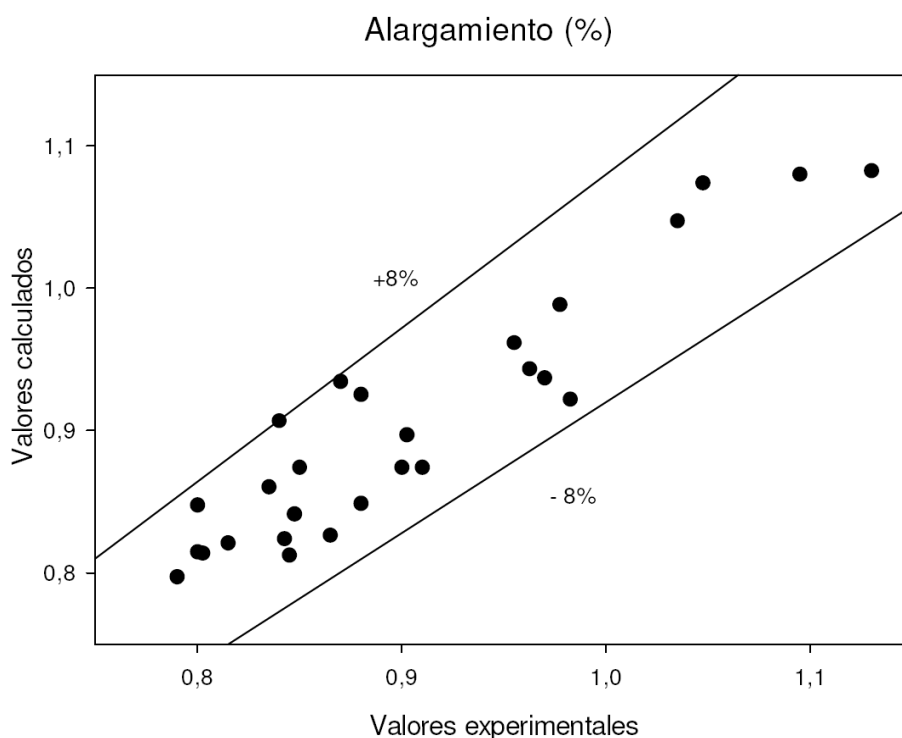


Figura VI.3.108. Alargamiento de las pastas de olivo blanqueadas con la mezcla de perborato sódico y peróxido de hidrógeno un una sola etapa calculados mediante la ecuación 6.103., frente a los valores experimentales

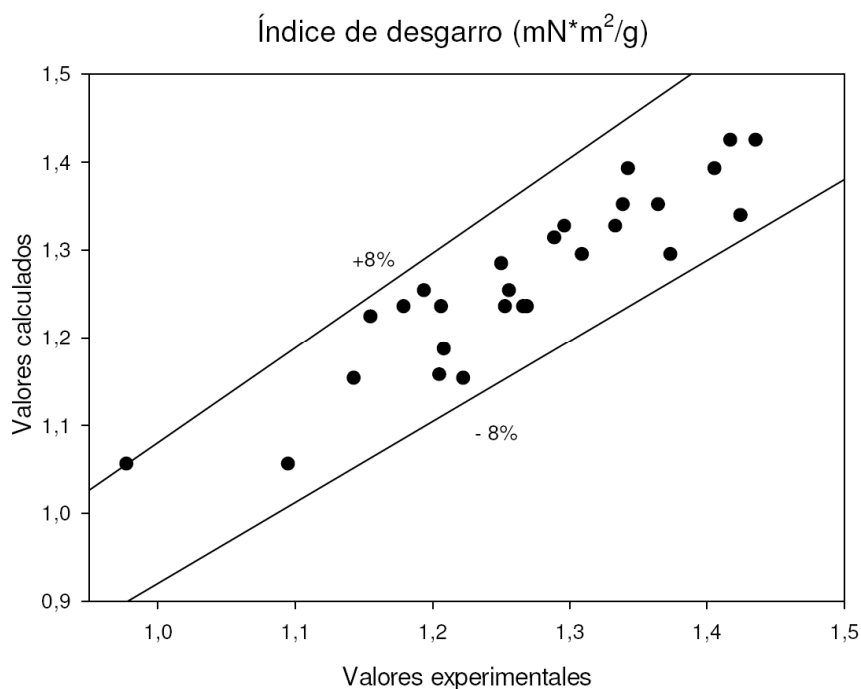


Figura VI.3.109. Índice de desgarro de las pastas de olivo blanqueadas con la mezcla de perborato sódico y peróxido de hidrógeno en una sola etapa calculados mediante la ecuación 6.106., frente a los valores experimentales

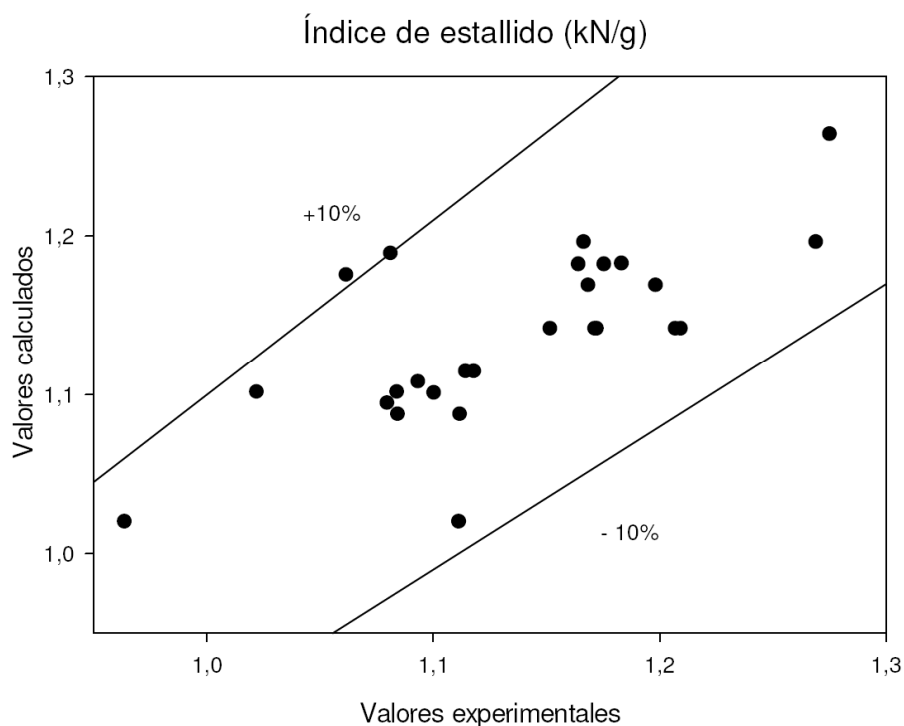


Figura VI.3.110 Índice de estallido de las pastas de olivo blanqueadas con la mezcla de perborato sódico y peróxido de hidrógeno en una sola etapa calculados mediante la ecuación 6.107., frente a los valores experimentales

Te = -1; pH = -1; P = -1

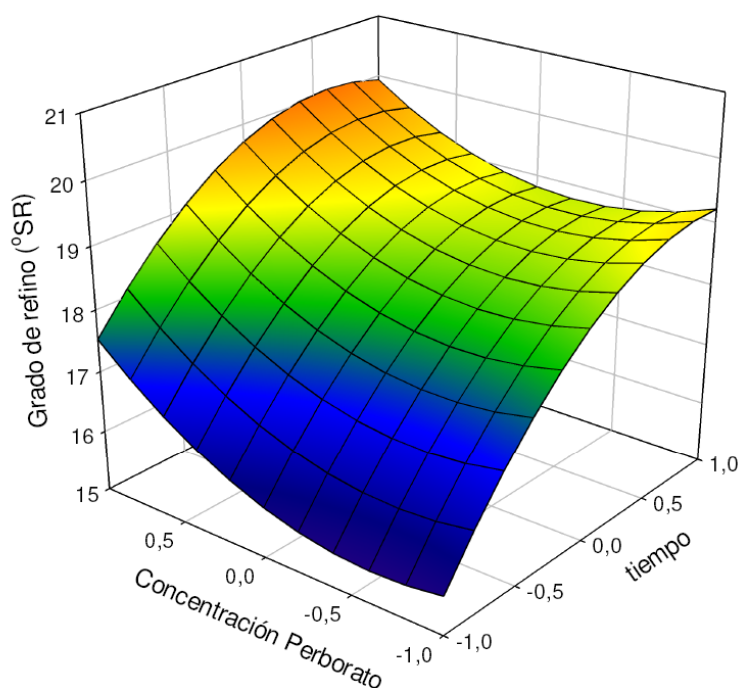


Figura VI.3.111. Variación de grado de refino de pastas de olivo blanqueadas con la mezcla de perborato sódico y peróxido de hidrógeno en una sola etapa, con la concentración de perborato y el tiempo, manteniendo otras variables independientes en sus valores óptimos

pH = 1; P = 1; PB = 1

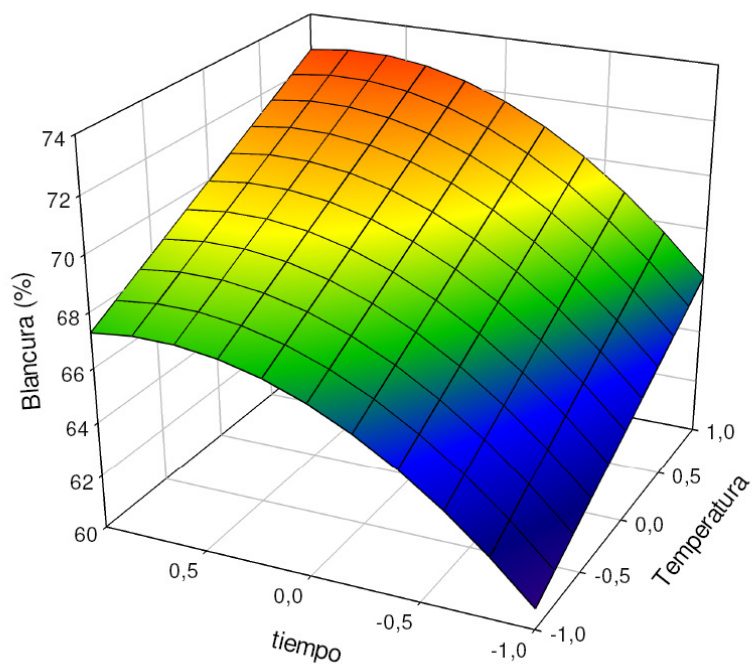


Figura VII.3.1112 Variación de blancura de pastas obtenidas a partir de de olivo blanqueadas con la mezcla de perborato sódico y peróxido de hidrógeno en una sola etapa, con el tiempo y la temperatura, manteniendo otras variables independientes en sus valores óptimos

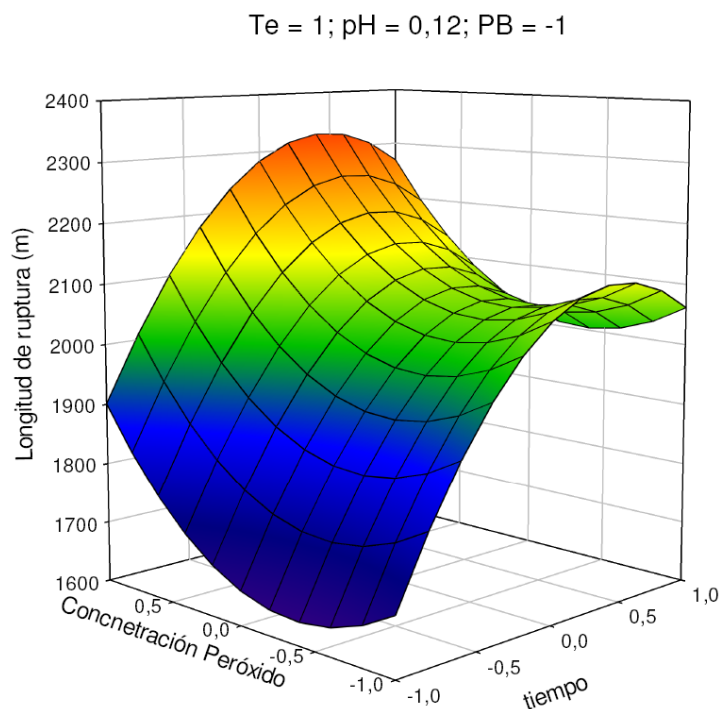


Figura VI.3.113. Variación de longitud de ruptura de las hojas de papel obtenidas a partir de pastas de olivo blanqueadas con la mezcla de perborato sódico y peróxido de hidrógeno en una sola etapa, con la concentración del peróxido y el tiempo, manteniendo otras variables independientes en sus valores óptimos

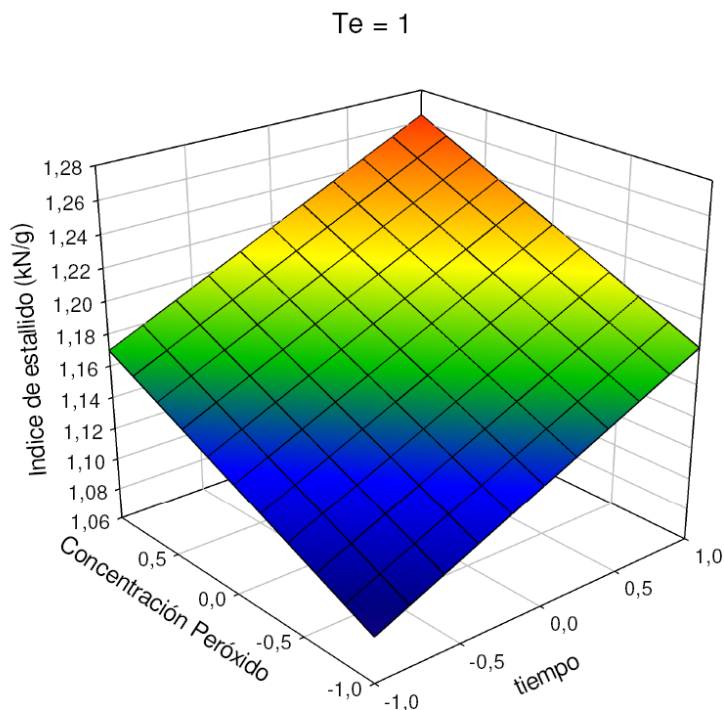


Figura VI.3.114. Variación de índice de estallido de las hojas de papel obtenidas a partir de pastas de olivo blanqueadas con la mezcla de perborato sódico y peróxido de hidrógeno en una sola etapa, con la concentración de peróxido y el tiempo, manteniendo otras variables independientes en sus valores óptimos

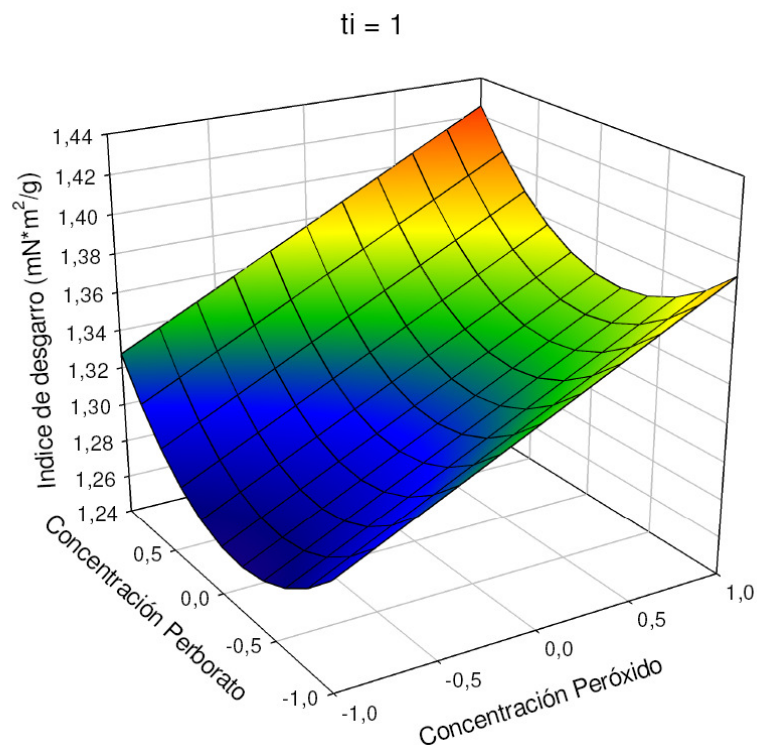


Figura VI.3.115. Variación de índice de desgarro de las hojas de papel obtenidas a partir de pastas de olivo blanqueadas con la mezcla de perborato sódico y peróxido de hidrógeno en una sola etapa con la concentración de perborato y la concentración de peróxido manteniendo otras variables independientes en sus valores óptimos

$\text{pH} = 1$; $P = 1$; $\text{PB} = -1$

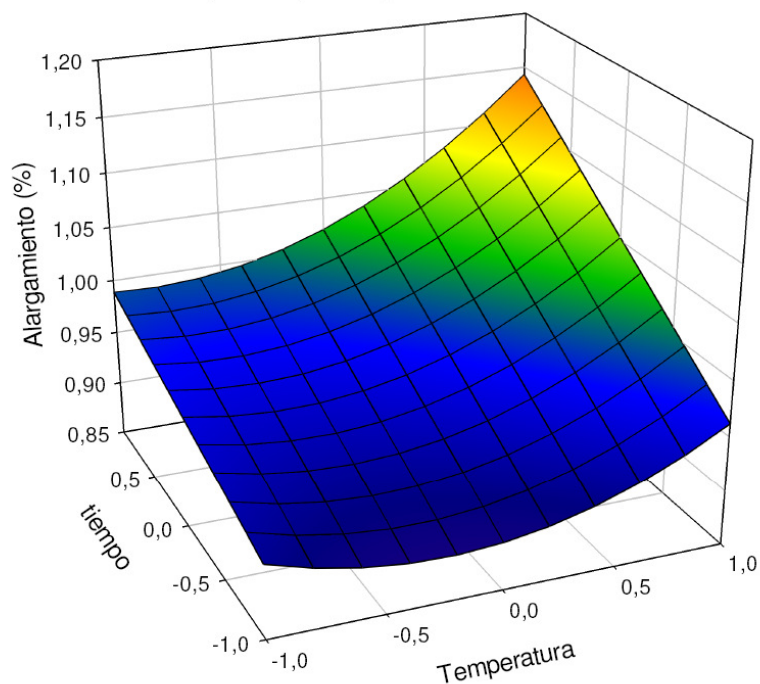


Figura VI.3.116. Variación de alargamiento de las hojas de papel obtenidas a partir de pastas de olivo blanqueadas con la mezcla de perborato sódico y peróxido de hidrógeno en una sola etapa, con el tiempo y la temperatura manteniendo otras variables independientes en sus valores óptimos

VI. 3.2.2.1.1. Condiciones de operación más favorables

Con el objetivo de proporcionar una propuesta tendente a obtener las condiciones de operación aptas para proporcionar las pastas blanqueadas sin refinado, así como las hojas de papel correspondientes, con buenas propiedades (rendimiento, índice kappa, viscosidad, grado de refino, blancura, equivalente de consumo de reactivo de blanqueo, contenidos en: cenizas, extraíbles etanol-benceno, extraíbles en agua caliente, lignina, holocelulosa y α -celulosa, grado de refino, blancura, índice de desgarro, índice de estallido, alargamiento, longitud de ruptura), respetando a la vez el medioambiente y ahorrando los costes del proceso, se procede de forma similar a lo indicado en los párrafos precedentes

Atendiendo a la conjunción de la tabla VI.3.38. y VI.3.39., del apartado VI.3.2.1, y de las tablas VI.3.42. y VI.3.43., y del conjunto de las figuras analizadas, se pueden proponer varias alternativas para los valores de las variables de operación, de manera que se obtengan pastas y hojas de papel con características no muy alejadas de sus valores óptimos, y al mismo tiempo se reduzca el consumo de energía, reactivos y capital inmovilizado para las instalaciones industriales, al operar con valores de temperatura, tiempo, pH y concentraciones de peróxido de hidrógeno y peracético menores que los máximos considerados:

- A)** Valores de la temperatura altos (1), del tiempo altos (0,71), del pH altos (1), de la concentración de peróxido altos (1), y de la de concentración de perborato altos (1)
- B)** Valores de la temperatura altos (1), del tiempo bajos (-0,99), del pH bajos (-1), de la concentración de peróxido altos (1), y de la de concentración de perborato medio altos (0,55)
- C)** Valores de la temperatura altos (1), del tiempo medio altos (0,62), del pH altos (1), de la concentración de peróxido altos (1), y de la de concentración de perborato bajos (-0,96)

Al simular, con los supuestos arriba señalados, el proceso de blanqueo mediante la aplicación de las ecuaciones 6.90. a 6.108., vinculados a cada caso considerado, se encuentran los valores correspondientes de las variables dependientes relacionadas con las pastas y con las hojas de papel obtenidas de ellas, que se presentan en la tabla VII.44. En dicha tabla también se encuentran las desviaciones porcentuales de las variables dependientes respecto a sus valores óptimos.

De acuerdo con la tablas VI.38. y VI.3.39., del apartado VI.3.2.1., y de las tablas VI.3.42., y VI.3.43., se puede observar que trabajar bajo las condiciones anteriores supone:

CASO A: Buenos valores de índice de desgarro (1,41 mNm²/g), índice de estallido (1,25 kN/g), longitud de ruptura (2183,41 m) y alargamiento (1,07%), que se desvían de sus valores óptimos en un 1, 1, 6, 6%, respectivamente. Se obtiene el valor óptimo de la blancura (72,84%), el elevado rendimiento (93,39%), y el bajo índice kappa (0,12). Además se obtienen un elevado

nivel de aprovechamiento de reactivos que difiere un 4% de su valor óptimo. Asimismo las pastas blanqueadas, se caracterizan por sus buenas propiedades químicas, especialmente en el caso del contenido en α -celulosa (72,70%) y holocelulosa,(94,21%), que se desvían en un 4 y 2% de sus valores óptimos, respectivamente. Las condiciones propuestas exigen operar con los valores elevados de las variables de operación, lo que se amortiza por las pastas y hojas de papel de buenas características.

CASO B: Se obtiene bajos valores de contenidos en sólidos en suspensión (0,50 g/L), totales (15,74 g/L) y volátiles (4,27 g/L) en la lejía residual del blanqueo, lo que supone reducción de la contaminación medioambiental. Además se obtiene las pastas con un buen valor de la viscosidad (872 mL/g), que difiere en un 7% de su valor óptimo. De forma explicada anteriormente, el tiempo corto de operación favorece la obtención del valor bajo del grado de refino (17,07 °SR), que se desvía en un 10% de su valor óptimo, lo que supone ahorro en el proceso de elaboración de las hojas de papel. Además en este caso se trabaja con el tiempo, el pH y la concentración de perborato reducidos, lo que supone un ahorro adicional. Sin embargo, comparándolo con el supuesto anterior el valor de la blancura de las pastas se desvía en un 15% de su valor óptimo, las hojas de papel presentan peores valores de las propiedades de resistencia, sobre todo para el valor de longitud de ruptura (1912,61 m).

CASO C: Se obtiene pastas de la elevada viscosidad (848,57 mL/g) y el bajo índice kappa (15,09). Estos valores se desvían en menos de un 10 y 7% de sus valores óptimos, respectivamente. Las hojas de papel se caracterizan por buenos valores de la longitud de ruptura (2254,18 m), del alargamiento (3,10%), del índice de estallido (1,25 kN/g), y del índice de desgarró (1,34 mNm²/g que se desvían en un 3, 3, 1, 6% de sus valores óptimos, respectivamente. El valor de la blancura (71,09%) difiere un 2% de su valor más deseado. Este caso, proporciona ligeramente mejores resultados de longitud de ruptura y alargamiento, comparándolo con el supuesto A. Se actúa en el tiempo más corto (127,08 min) y con la concentración de perborato sódico reducida, lo que supone un ahorro de costes de operación.

Tabla VI.3.44. Valores de las variables dependientes consideradas en el blanqueo de las pastas y sus desviaciones respecto a los valores óptimos, al operar bajo las condiciones de operación que se especifican

| Variable dependiente | | Valor de la variable dependiente y desviación respecto a su valor óptimo | | |
|----------------------|------------|--|----------|----------|
| | | Caso a | Caso b | Caso c |
| R | Valor | 93,39 | 93,68 | 93,74 |
| | Desviación | 2,17 | 1,86 | 1,81 |
| IK | Valor | 14,15 | 21,66 | 15,09 |
| | Desviación | 0,12 | 53,30 | 6,84 |
| VIS | Valor | 733,05 | 872,65 | 848,57 |
| | Desviación | 22,25 | 7,45 | 10,00 |
| SR | Valor | 18,66 | 17,07 | 20,41 |
| | Desviación | 20,29 | 10,00 | 31,57 |
| ERcRi | Valor | 102,55 | 81,12 | 91,41 |
| | Desviación | 4,49 | 24,45 | 14,86 |
| CZ | Valor | 2,68 | 2,55 | 2,73 |
| | Desviación | 10,16 | 4,48 | 12,19 |
| EAB | Valor | 0,46 | 0,44 | 0,46 |
| | Desviación | 21,49 | 17,08 | 21,47 |
| EAC | Valor | 3,42 | 1,70 | 3,23 |
| | Desviación | -2279,52 | -1183,93 | -2155,88 |
| Lig | Valor | 2,25 | 4,76 | 2,98 |
| | Desviación | 144,06 | 416,07 | 222,91 |
| HOLO | Valor | 94,21 | 92,66 | 94,66 |
| | Desviación | 2,25 | 3,87 | 1,79 |
| ALFA | Valor | 72,70 | 72,55 | 73,76 |
| | Desviación | 3,70 | 3,89 | 2,30 |
| Ss | Valor | 3,65 | 0,50 | 1,71 |
| | Desviación | -1348,19 | -272,40 | -685,76 |
| St | Valor | 26,63 | 15,74 | 11,26 |
| | Desviación | 494,62 | 251,53 | 151,36 |
| Sv | Valor | 10,91 | 4,27 | 5,53 |
| | Desviación | 970,20 | 318,46 | 442,58 |
| IB | Valor | 72,84 | 61,86 | 71,09 |
| | Desviación | 0,00 | 15,07 | 2,40 |
| LR | Valor | 2183,41 | 1912,61 | 2254,18 |
| | Desviación | 6,14 | 17,78 | 3,10 |
| AL | Valor | 1,07 | 0,86 | 1,11 |
| | Desviación | 6,24 | 24,83 | 3,10 |
| ID | Valor | 1,41 | 1,28 | 1,34 |
| | Desviación | 0,74 | 10,47 | 5,64 |
| IE | Valor | 1,25 | 1,17 | 1,25 |
| | Desviación | 1,07 | 7,44 | 1,43 |

Caso a: temperatura =85°C; tiempo = 132,82 min.; pH = 11; concentración de peróxido = 4%; concentración de perborato = 8%

Caso b: temperatura,= 85°C; tiempo = 30,67min.; pH = 9; concentración de peróxido = 4%; concentración de perborato = 6,65%

Caso c: temperatura= 85°C; tiempo = 127,08min.; pH = 11; concentración de peróxido=4%; concentración de perborato= 2,11%

VI.3.2.2.2. Propiedades las pastas y de hojas de papel refinadas a 500 revoluciones PFI (Modelo I)

Los valores considerados de las pastas refinadas a 500 revoluciones PFI, para las variables independientes de operación elegidas (temperatura, tiempo de proceso, pH y concentración de perborato sódico y peróxido de hidrógeno), y para los veintisiete experimentos que requiere el diseño factorial de experimentos seguido, se presentan en el apartado anterior VI.3.2., en la tabla VI.3.34. Estos valores corresponden a los valores normalizados que se presentan en la tabla VI.3.35, del mismo apartado.

Los resultados obtenidos para las variables que caracterizan a las pastas celulósicas obtenidas y a las hojas de papel correspondientes (grado de refino, índice de blancura, índice de desgarró, índice de estallido, alargamiento, longitud de ruptura) se presentan en la tabla VI.3.45.

Los valores presentados en dichas tablas difieren en menos del 12% de sus valores medios, obtenidos en tres determinaciones distintas en otros tantos experimentos, en cada caso.

Con el fin de obtener ecuaciones que relacionan las variables dependientes con las de operación, se actúa de forma indicada en los apartados anteriores,

La selección de los términos estadísticamente significativos del modelo polinómico utilizado se desarrolla con el criterio de poseer un valor de F (de Snedecor) mayor de 4 y un nivel significación “p” asociado al t-Student, considerando que los intervalos de confianza al 95% para los coeficientes de cada variable o parámetro constante de los modelos, no incluyan al cero.

Las ecuaciones relacionadas con las propiedades de las pastas y de hojas de papel resultantes son las siguientes:

$$\begin{aligned}
 \text{SR} &= 37.6455 + 0.2917X_{Te} + 0.3333X_{PH} + 0.4583X_P + 0.6726X_{Te}^2 + 1.0476X_{PH}X_{PH} - 0.8274X_P^2 - 0.3438X_PX_{PB} & 6.109. \\
 \text{IB} &= 61.7950 + 2.5306X_{Te} + 2.6025X_{ti} + 1.9744X_{PH} + 1.8034X_P + 1.6174X_{PB} - 2.1252X_{ti}^2 + 1.3620X_{PH}^2 + 0.6418X_{ti}X_P - 0.6696X_PX_{PB} & 6.110. \\
 \text{LR} &= 4.120.4470 + 32.4543X_{Te} + 68.5893X_{ti} + 30.3066X_{PH} + 43.9979X_P + 35.2639X_{PB} - 52.3437X_{ti}^2 + 50.3560X_{PB}^2 + 27.5670X_{Te}X_P + 27.1970X_{ti}X_{PH} - 40.2287X_{ti}X_P - 18.9049X_{ti}X_{PB} & 6.111. \\
 \text{ID} &= 2.9732 - 0.0234X_{Te} - 0.0251X_{PH} - 0.1380X_{ti}^2 - 0.0534X_{PH}^2 + 0.1185X_P^2 - 0.0468X_{Te}X_{ti} - 0.0436X_{PH}X_P & 6.112. \\
 \text{IE} &= 2.5363 + 0.0278X_{Te} + 0.0433X_{ti} + 0.0209X_{PH} + 0.0270X_P - 0.1441X_{ti}^2 - 0.0825X_{PH}^2 + 0.1898X_{PB}^2 - 0.0261X_{Te}X_{ti} + 0.0304X_{ti}X_P & 6.113. \\
 \text{AL} &= 2.1668 + 0.0765X_{PB} - 0.3156X_{ti}^2 - 0.1531X_{PH}^2 + 0.2694X_P^2 + 0.1369X_{PB}^2 - 0.0579X_{ti}X_P & 6.114.
 \end{aligned}$$

Donde SR representa el grado de refino (SR), IB la blancura (%), ID el índice de desgarró (mNm^2/g), LR la longitud de ruptura (m), IE el índice de estallido (kN/g), AL el alargamiento (%), X_{Te} la temperatura normalizada, X_{ti} el tiempo de proceso normalizado, X_{PH} el pH

normalizado, X_P la concentración de peróxido de hidrógeno normalizada, y X_{PB} la concentración de perborato sódico normalizada.

En la tabla VI.3.46, se presentan los valores de F de Snedecor, los mayores de p, los menores de t de Student, r múltiple y r cuadrado para las ecuaciones anteriores.

Los valores estimados mediante las ecuaciones anteriores, reproducen los resultados experimentales de las distintas variables dependientes consideradas para las pastas y para las hojas de papel, con errores menores del 2% para la longitud de ruptura, del 3% para el grado de refino, la blancura y el índice de estallido, y del 12% para el alargamiento. Esos resultados se puede observar en las figuras VI.3.117. a VI.3.122.

De forma semejante a los estudios anteriormente analizados, en la tabla VI.3.47., se determina los valores óptimos y los correspondientes valores requeridos para las variables independientes, encontrados al utilizar la programación no lineal múltiple, mediante el método de More y Toraldo señalado antes.

En la tabla VI.3.48., se muestran los valores de los porcentajes de desviaciones máximas respecto a sus valores óptimos calculados para las variables dependientes consideradas. De este modo se puede determinar qué variables independientes influyen en mayor o menor medida sobre las variables dependientes consideradas.

De la observación de la tabla anterior, podemos de forma general derivar, que el tiempo es la variable que más repercute sobre los valores de blancura (9,22%), del índice de estallido (7,02%), del índice de desgarro (6,01%) y del alargamiento (14,18%), mientras que la concentración de peróxido genera los mayores cambios de los valores del grado de refino (5,07%), y de la longitud de ruptura (3,29%) La concentración de perborato sódico es la variable menos influyente, excepto para el valor de índice de estallido. Estos resultados se puede observar en las figuras VI.123 a VI.127.

De este modo, para obtener el mínimo grado de refino (35,96 °SR) y facilitar el proceso de producción de hojas de papel hay que trabajar con valores bajos (-1) de las concentraciones de peróxido y perborato, con el pH medio (-0,16), y la temperatura medio baja (-0,22). De acuerdo con la ecuación 6.109., el tiempo de operación no influye sobre el valor de esta variable dependiente. En la figura VI.3.123., se puede observar las pautas del cambio del valor del grado de refino, a medida que se reduce la concentración del peróxido y oscila el pH de operación

Para obtener los valores óptimos de blancura (71,65%), he de aplicar condiciones más energéticas, manteniendo elevado el tiempo de operación (0,76) y los valores altos (1) de otras variables de operación. El valor de la blancura es sensible a los cambios de la temperatura y del tiempo de operación, comparándolo con otras variables de operación, tal y como se puede observar en la tabla VI.3.48. y en la figura VI.3.124.

En cuanto a las propiedades de resistencia de hojas de papel obtenidas (longitud de ruptura, alargamiento, índice de desgarró, índice de estallido), de acuerdo con la tabla VI.3.47., se puede observar que los valores óptimos de dichas variables dependientes, se alcanza operando con valores medios – medio altos del tiempo de operación. La concentración de peróxido de hidrógeno debe ser alta (1), excepto para el alargamiento que en este caso conviene mantenerla en valores bajos (-1).

De forma más detallado, el valor máximo de longitud de ruptura (4346,81 m), se obtiene realizando el proceso de blanqueo en el tiempo medio alto (0,35) y valores altos (1) de otras variables de operación. El valor óptimo del índice de desgarró (3,14 mNm²/g), se obtiene operando con los valores bajos (-1) de la temperatura, medios (0,17) de tiempo, bajos (-0,64) del pH y la concentración de peróxido alta (1). De acuerdo con la ecuación 6.112. la concentración del perborato sódico no influye sobre el valor de esta variable. El valor óptimo de índice de estallido (2,79 kN/g), se obtiene trabajando en el tiempo y la concentración de peróxido altos (1), la temperatura media (0,17), el pH medio (0,13), y la concentración de perborato baja (-1) o alta (1). En cuanto al alargamiento, el valor máximo (2,654%), se alcance empleando el valor medio del tiempo (0,09) y del pH (0), bajo de la concentración de peróxido (-1) y alto (1) de la concertación de perborato. La temperatura es la variable de operación que no influye sobre el valor del alargamiento. Estos resultados se puede observar en las figuras Vi.125. a VI.128.

De lo anterior, se pude derivar que si con el objetivo de proporcionar el ahorro de energía empleada en el proceso, se redujese la temperatura de operación (-1), manteniendo las otras variables de operación en sus valores óptimos, el valor del índice de estallido y de la longitud de ruptura se desviaría en un 2 y 3% de sus valores óptimos, respectivamente. Asimismo, esta reducción proporcionaría la disminución del valor de la blancura de las pastas en un 8,5% respecto a su valor óptimo.

Tabla VI.3.45. Valores experimentales de las propiedades de las hojas de papel obtenidas a partir del blanqueo de las pastas de podas de olivo a la etanolamina con la mezcla de peróxido de hidrógeno y perborato sódico, refinadas a 0 revoluciones PFI (Modelo I)

| Ensayo | Modelo I (Refino 500) | | | | | |
|--------|-----------------------|-------|--------|------|------|------|
| | SR | IB | LR | ID | IE | AL |
| 1 | 40,00 | 71,69 | 4311,6 | 2,81 | 2,67 | 1,94 |
| 2 | 38,75 | 62,25 | 4231,1 | 2,94 | 2,52 | 2,07 |
| 3 | 39,00 | 66,28 | 4196,8 | 2,82 | 2,54 | 1,93 |
| 4 | 38,75 | 63,46 | 4105,8 | 2,77 | 2,45 | 2,22 |
| 5 | 39,25 | 63,45 | 4161,9 | 2,84 | 2,50 | 2,07 |
| 6 | 39,00 | 64,33 | 4060,6 | 2,97 | 2,54 | 2,23 |
| 7 | 38,25 | 60,47 | 4232,6 | 2,96 | 2,52 | 2,29 |
| 8 | 37,50 | 55,39 | 3934,4 | 2,89 | 2,45 | 1,82 |
| 9 | 40,00 | 63,92 | 4155,3 | 3,02 | 2,60 | 2,23 |
| 10 | 38,50 | 63,81 | 4277,0 | 3,04 | 2,52 | 2,28 |
| 11 | 38,50 | 62,81 | 4087,0 | 2,97 | 2,62 | 2,21 |
| 12 | 36,50 | 55,18 | 4108,1 | 2,90 | 2,47 | 2,02 |
| 13 | 38,50 | 59,99 | 4114,6 | 2,84 | 2,39 | 2,25 |
| 14 | 37,50 | 54,73 | 3880,4 | 2,97 | 2,44 | 1,88 |
| 15 | 38,50 | 54,12 | 4023,6 | 2,90 | 2,39 | 2,09 |
| 16 | 38,00 | 53,85 | 3985,0 | 2,78 | 2,39 | 2,11 |
| 17 | 38,75 | 64,53 | 4116,3 | 2,96 | 2,59 | 2,20 |
| 18 | 38,00 | 57,89 | 4136,0 | 2,96 | 2,45 | 2,15 |
| 19 | 37,00 | 61,94 | 4160,4 | 2,79 | 2,39 | 1,81 |
| 20 | 38,50 | 58,19 | 4005,5 | 2,85 | 2,37 | 1,93 |
| 21 | 38,50 | 65,02 | 4141,8 | 2,91 | 2,45 | 1,96 |
| 22 | 39,00 | 62,08 | 4115,5 | 2,90 | 2,43 | 2,11 |
| 23 | 37,25 | 63,06 | 4139,4 | 3,11 | 2,59 | 2,54 |
| 24 | 36,50 | 60,33 | 4048,0 | 3,05 | 2,55 | 2,37 |
| 25 | 37,00 | 63,57 | 4261,7 | 3,04 | 2,71 | 2,30 |
| 26 | 37,50 | 59,54 | 4109,5 | 2,97 | 2,71 | 2,35 |
| 27 | 38,00 | 62,86 | 4116,6 | 3,00 | 2,57 | 2,04 |

SR: Grado de refino (°SR), IB: Blancura (%), ID: Índice de desgarro (mNm²/g), ,
LR: Longitud de ruptura (m), IE: Índice de estallido (kN/g), AL: Alargamiento (%),

Tabla VI.3.46. Valores de parámetros estadísticos para las ecuaciones que relacionan las variables dependientes de las pastas blanqueadas con las variables de operación

| Variable dependiente | Parámetros estadísticos | | | | |
|----------------------|-------------------------|--------|----------------|---------|----------------|
| | F de Snedecor | P < | T de Student > | R mult. | R ² |
| SR | 8,80 | 0,0445 | 2,1500 | 0,8742 | 0,7643 |
| IB | 68,64 | 0,0091 | 2,9400 | 0,9865 | 0,9732 |
| LR | 19,18 | 0,0418 | 2,2300 | 0,9662 | 0,9336 |
| ID | 18,62 | 0,0263 | 2,4100 | 0,9342 | 0,8728 |
| IE | 18,85 | 0,0269 | 2,4200 | 0,9534 | 0,9089 |
| AL | 8,51 | 0,0570 | 2,0200 | 0,8476 | 0,7184 |

Tabla VI.3.47. Valores de las variables de operación en el blanqueo de pastas de olivo a la etanolamina con la mezcla de perborato sódico y peróxido de hidrógeno en una sola etapa, para obtener valores óptimos para las variables dependientes relacionadas con las pastas blanqueadas (Modelo I).

| Variable dependiente | Valor óptimo de la variable dependiente (máximo o mínimo*) | Valores normalizados de las variables independientes para obtener valores óptimos de las variables dependientes | | | | |
|----------------------|--|---|----------|----------|-------|----------|
| | | X_{Te} | X_{ti} | X_{pH} | X_P | X_{PB} |
| SR* | 35,96 | -0,22 | | -0,16 | -1 | -1 |
| IB | 71,65 | 1 | 0,76 | 1 | 1 | 1 |
| LR | 4346,81 | 1 | 0,35 | 1 | 1 | 1 |
| ID | 3,14 | -1 | 0,17 | -0,64 | 1 | |
| IE | 2,79 | 1 | 0,17 | 0,13 | 1 | -1 |
| AL | 2,65 | | 0,09 | 0,00 | -1 | 1 |

Tabla VI.3.48. Valores de las variaciones máximas de las variables dependientes al cambiar una variable de operación manteniendo los restantes en sus valores óptimos, expresados como porcentaje de desviación respecto al óptimo (Modelo I)

| Variable dependiente | Valores normalizados de las variables independientes para obtener las desviaciones máxima de las variables dependientes respecto al óptimo, al variar una variable de operación manteniendo las restantes en sus valores óptimos | | | | |
|----------------------|--|----------|----------|--------|----------|
| | X_{Te} | X_{ti} | X_{pH} | X_P | X_{PB} |
| SR | 2,77% | 0,00% | 3,91% | 5,07% | 1,91% |
| IB | 7,06% | 9,22% | 5,66% | 3,16% | 2,65% |
| LR | 2,76% | 2,20% | 1,39% | 3,29% | 2,11% |
| ID | 2,00% | 6,01% | 4,59% | 4,72% | 0,00% |
| IE | 1,69% | 7,02% | 3,76% | 1,94% | 6,81% |
| AL | 0,00% | 14,18% | 5,77% | 10,16% | 8,45% |

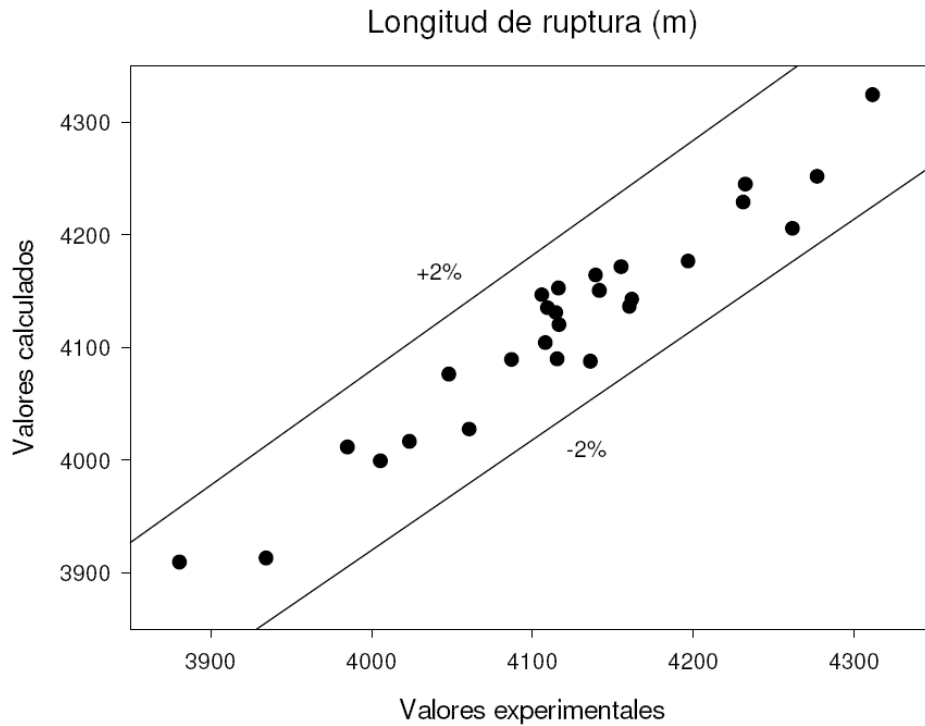


Figura VI.3.117. Longitud de ruptura de las pastas de olivo blanqueadas con la mezcla de perborato sódico y peróxido de hidrógeno un una sola etapa calculados mediante la ecuación 6.111., frente a los valores experimentales

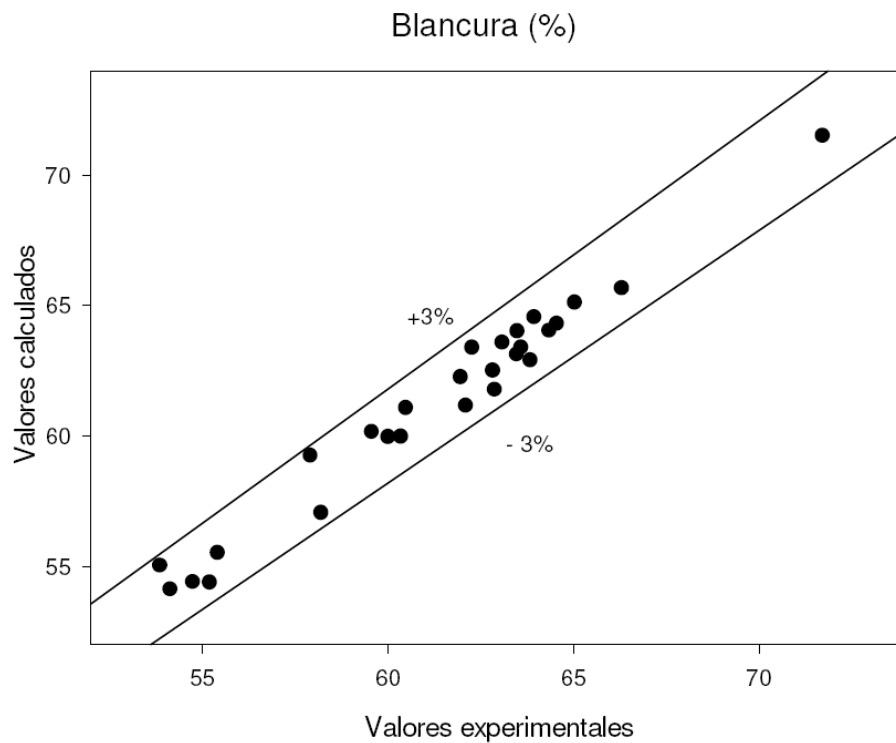


Figura VI.3.118. Blancura de las pastas de olivo blanqueadas con la mezcla de perborato sódico y peróxido de hidrógeno un una sola etapa calculados mediante la ecuación 6.110., frente a los valores experimentales

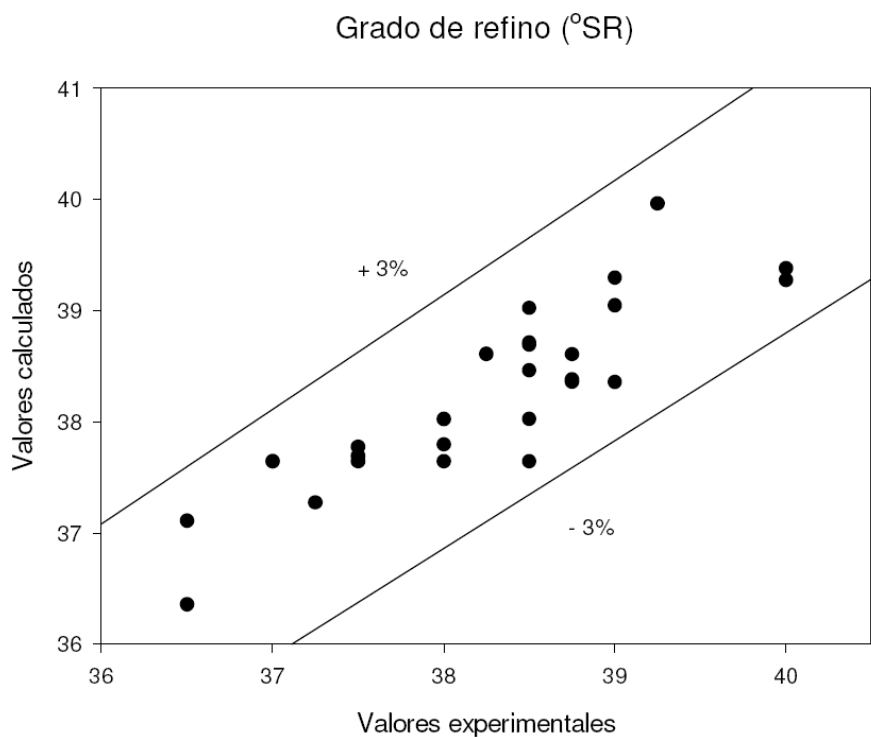


Figura VI.3.119. Grado de refino de las pastas de olivo blanqueadas con la mezcla de perborato sódico y peróxido de hidrógeno en una sola etapa calculados mediante la ecuación 6.109., frente a los valores experimentales

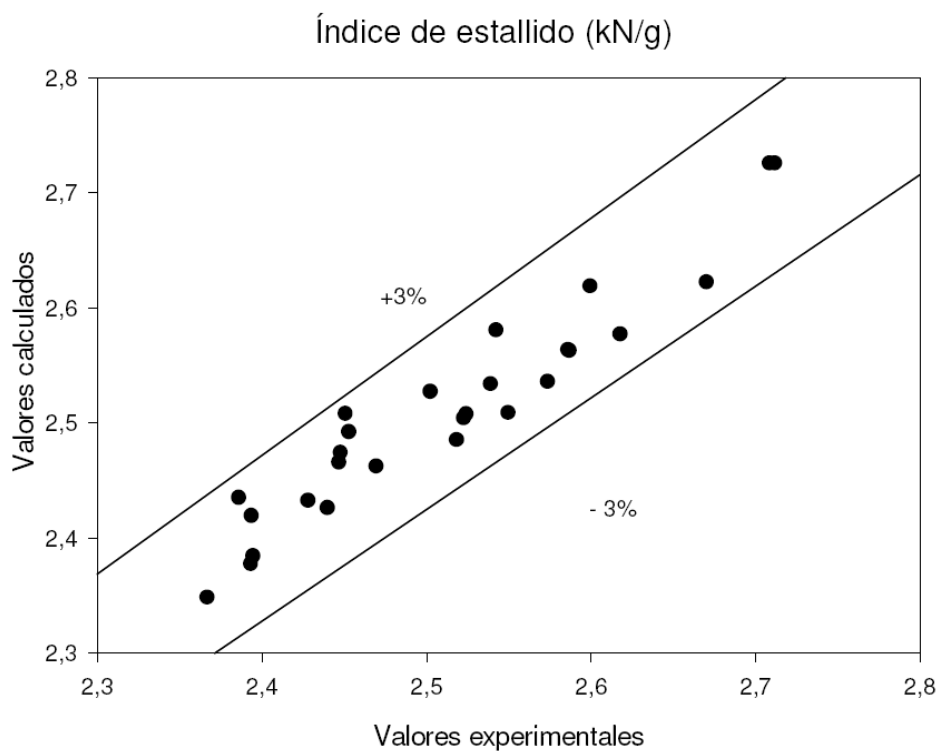


Figura VI.3.120. Índice de estallido de las pastas de olivo blanqueadas con la mezcla de perborato sódico y peróxido de hidrógeno en una sola etapa calculados mediante la ecuación 6.113., frente a los valores experimentales

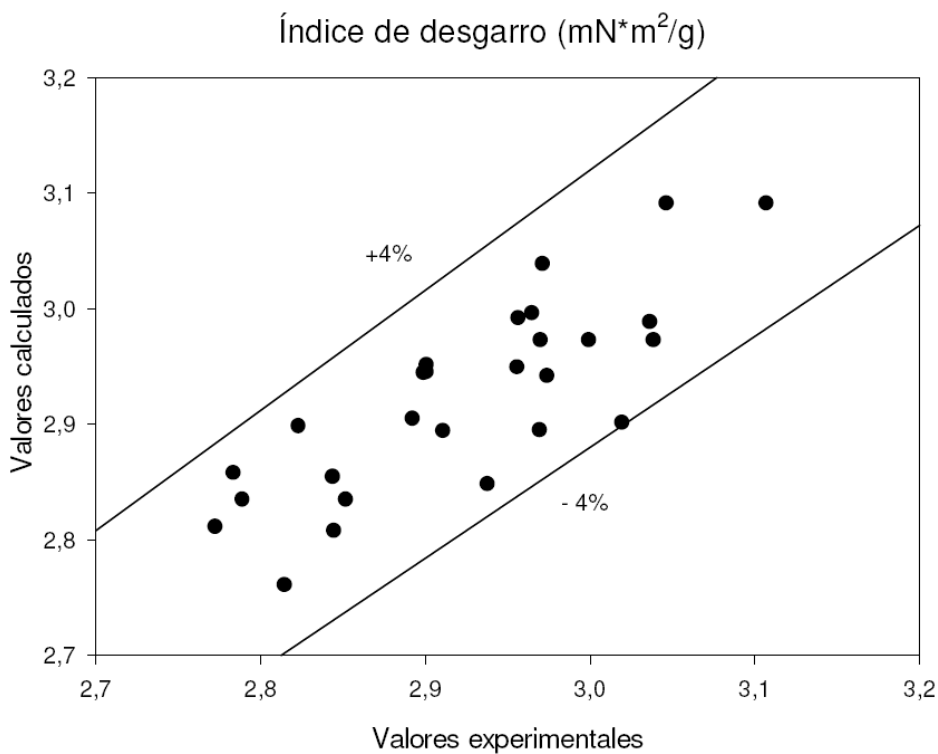


Figura VI.3.121. Índice de desgarro de las pastas de olivo blanqueadas con la mezcla de perborato sódico y peróxido de hidrógeno un una sola etapa calculados mediante la ecuación 6.112., frente a los valores experimentales

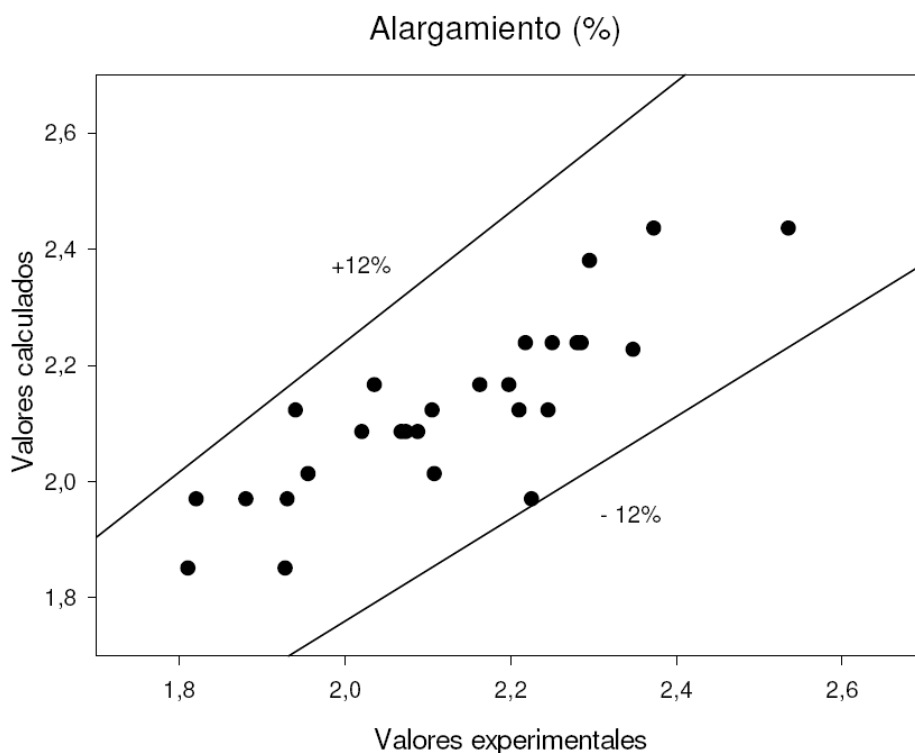


Figura VI.3.122. Alargamiento de las pastas de olivo blanqueadas con la mezcla de perborato sódico y peróxido de hidrógeno un una sola etapa calculados mediante la ecuación 6.114., frente a los valores experimentales

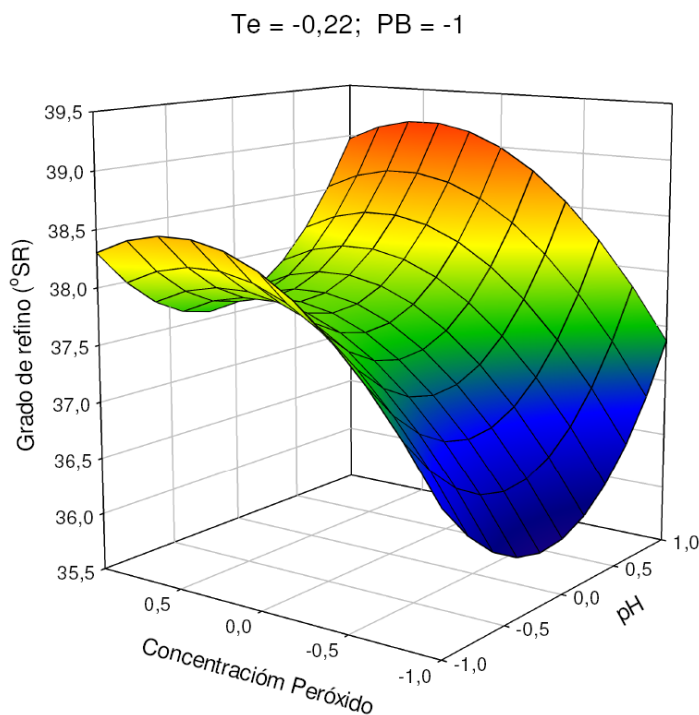


Figura VI.3.123. Variación del grado de refino de pastas de olivo blanqueadas con la mezcla de perborato sódico y peróxido de hidrógeno en una sola etapa, con la concentración de peróxido y el pH manteniendo otras variables independientes en sus valores óptimos

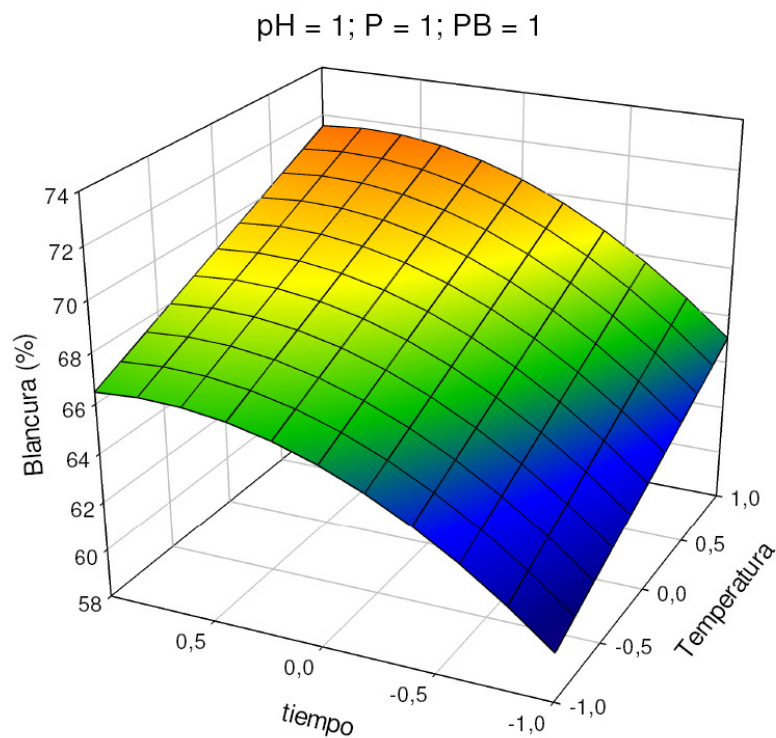


Figura VI.3.124. Variación de la blancura de las pastas de olivo blanqueadas con la mezcla de perborato sódico y peróxido de hidrógeno en una sola etapa, con el tiempo y la temperatura manteniendo otras variables independientes en sus valores óptimos

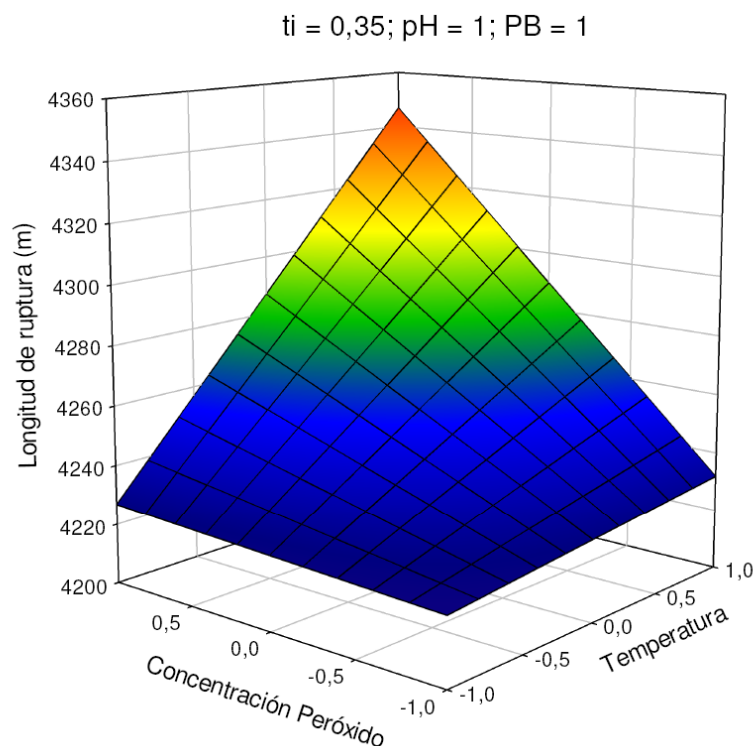


Figura VI.3.125. Variación de la longitud de ruptura de las hojas de papel obtenidas a partir de pastas de olivo blanqueadas con la mezcla de perborato sódico y peróxido de hidrógeno en una sola etapa, con la concentración de peróxido y la temperatura manteniendo otras variables independientes en sus valores óptimos

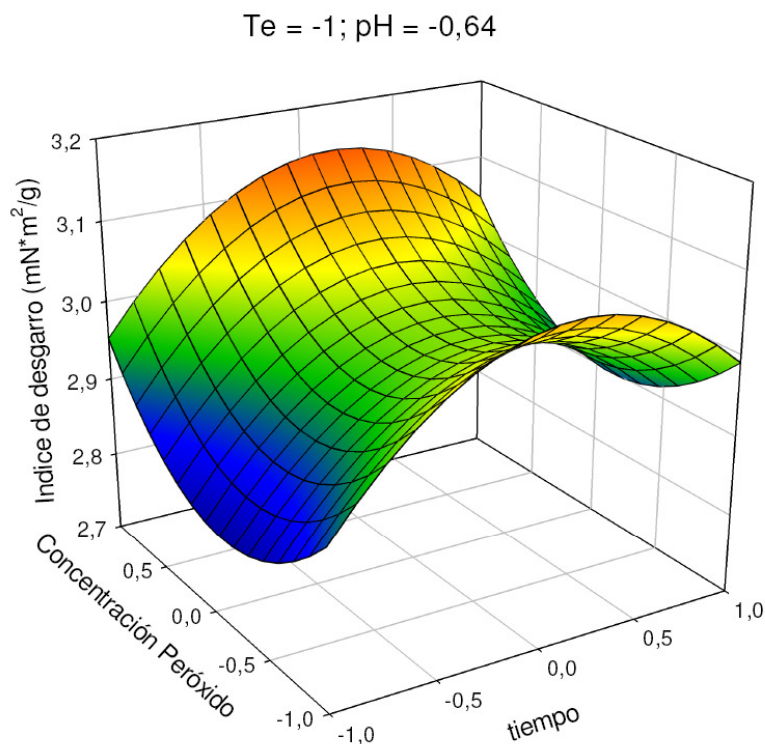


Figura VI.3.126. Variación de índice de desgarro de las hojas de papel obtenidas a partir de pastas de olivo blanqueadas con la mezcla de perborato sódico y peróxido de hidrógeno en una sola etapa, con la concentración de peróxido y el tiempo manteniendo otras variables independientes en sus valores óptimos

Te = 1; pH = 0,13; P = 1

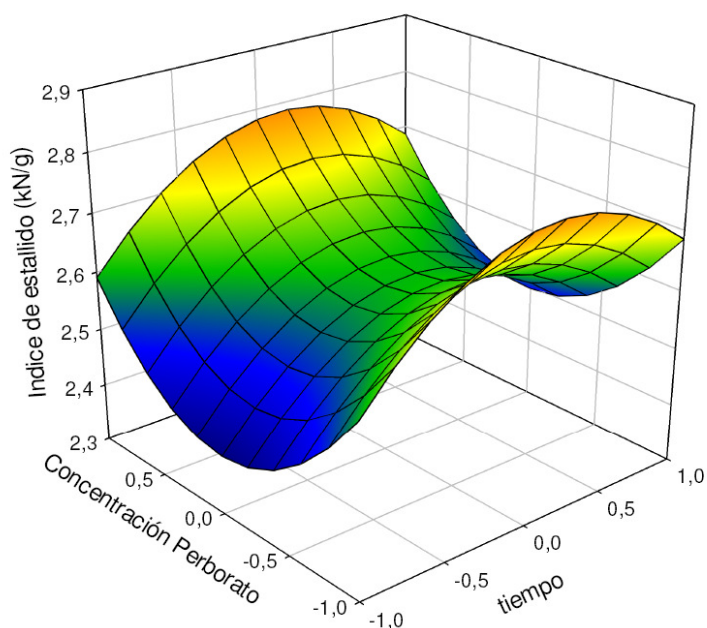


Figura VI.3.127. Variación de índice de estallido de las hojas de papel obtenidas a partir de pastas de olivo blanqueadas con la mezcla de perborato sódico y peróxido de hidrógeno en una sola etapa, con la concentración de perborato y el tiempo manteniendo otras variables independientes en sus valores óptimos

pH = 0; PB = 1

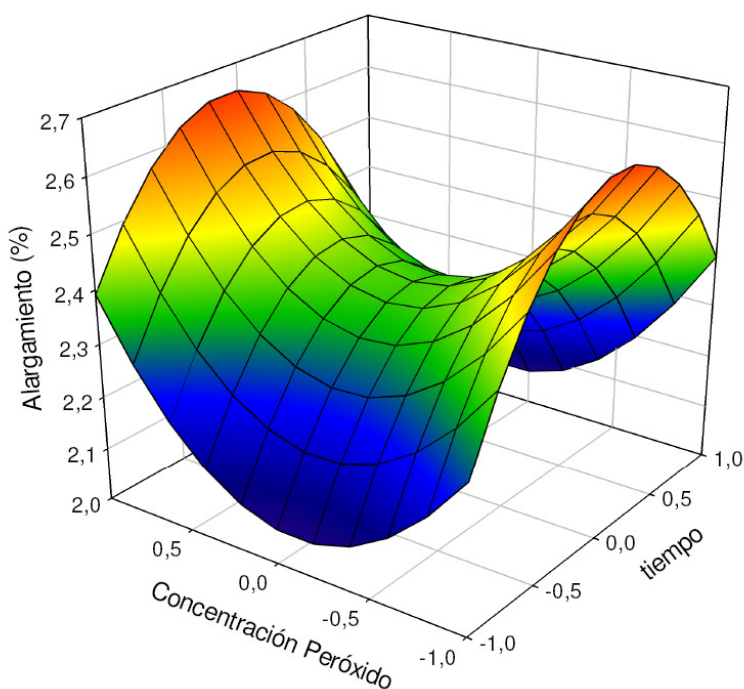


Figura VI.3.128 Variación de alargamiento de las hojas de papel obtenidas a partir de pastas de olivo blanqueadas con la mezcla de perborato sódico y peróxido de hidrógeno en una sola etapa, con la concentración de peróxido y el tiempo manteniendo otras variables independientes en sus valores óptimos

VI. 3.1.2.2.1. Condiciones de operación más favorables

De modo similar que en los apartados anteriores, atendiendo a la conjunción de la tabla VI.3.47. y VI.3.48., y de las distintas figuras (similares a las VI.3.123 a VI.3.128.) se pueden proponer varias alternativas para los valores de las variables de operación, de manera que se obtengan pastas y hojas de papel con características no muy alejadas de sus valores óptimos, y al mismo tiempo se reduzca el consumo de energía, y capital inmovilizado para las instalaciones industriales.

A) Valores de la temperatura altos (0,73), del medio altos (0.50), del pH altos (1), de la concentración de peróxido altos (1), de la de concentración de perborato altos (1)

Al simular, con el supuesto arriba señalado, el proceso de blanqueo mediante la aplicación de las ecuaciones 6.109. a 6.114., vinculados a caso considerado, se encuentran los valores correspondientes de las variables dependientes relacionadas con las pastas y con las hojas de papel obtenidas de ellas, que se presentan en la tabla VI.3.49. En dicha tabla también se encuentran las desviaciones porcentuales de las variables dependientes respecto a sus valores óptimos.

De acuerdo con la tabla VI.3.49, se puede observar que trabajar bajo las condiciones anteriores supone obtener los elevados resultados del conjunto de las variables dependientes estudiadas que se desvían en menos de un 10% de sus valores óptimos, en todos los casos. Se obtiene las hojas de papel con elevados propiedades de resistencia. El valor del índice de desgarró (2,89 mNm²/g), del índice de estallido (2,71 kN/g), y del alargamiento (2,39%), se desvían en un 8, 3, 19% de sus valores óptimos. Se obtiene los valores de la longitud de ruptura (4345,56 m) y de la blancura (71,51%) muy próximos a sus valores máximos. Las pastas se caracterizan por un aceptable valor de grado de refino (39,28 °SR). Este supuesto proporciona un ahorro de energía al trabajar con el tiempo de operación reducido (120 min).

Tabla VI.3.49. Valores de las variables dependientes consideradas en el blanqueo de las pastas y sus desviaciones respecto a los valores óptimos, al operar bajo las condiciones de operación que se especifican (Modelo I)

| Variable dependiente | | Valor de la variable dependiente y desviación respecto a su valor óptimo |
|--|------------|--|
| SR | Valor | 39,28 |
| | Desviación | 9,23 |
| IBH | Valor | 71,51 |
| | Desviación | 0,20 |
| LR | Valor | 4345,56 |
| | Desviación | 0,03 |
| ID | Valor | 2,89 |
| | Desviación | 8,08 |
| IE | Valor | 2,71 |
| | Desviación | 2,85 |
| AL | Valor | 2,39 |
| | Desviación | 10,00 |
| Caso a: temperatura =85°C; tiempo = 120 min.; pH = 11; concentración de peróxido= 4%; concentración de perborato = 8%, | | |

VI.3.2.2.3. Propiedades las pastas y de hojas de papel refinadas a 0, 500, 1000 revoluciones PFI (Modelo II)

Los valores considerados de las pastas refinadas a 0, 500, 1000 revoluciones PFI, para las seis variables independientes de operación elegidas (temperatura, tiempo de proceso, pH, concentración de perborato sódico, concentración de peróxido de hidrógeno, y número de revoluciones PFI), para los cuarenticinco experimentos que requiere el diseño factorial de experimentos seguido, se presentan en la tabla VI.3.50. Estos valores corresponden a los valores normalizados que se presentan en la tabla VI.3.51.

Los resultados obtenidos para las variables que caracterizan a las pastas celulósicas obtenidas y a las hojas de papel correspondientes (grado de refino, índice de blancura, índice de desgarró, índice de estallido, alargamiento, longitud de ruptura) se presentan en la tabla VI.3.52.

Los valores presentados en dichas tablas, en la mayoría de los casos, difieren en menos del 10% de sus valores medios, obtenidos en tres determinaciones distintas en otros tantos experimentos, en cada caso.

La selección de los términos estadísticamente significativos del modelo polinómico utilizado se desarrolla con el criterio de poseer un valor de F (de Snedecor) mayor de 4 y un nivel significación “p” asociado al t-Student, considerando que los intervalos de confianza al 95% para los coeficientes de cada variable o parámetro constante de los modelos, no incluyan al cero.

Se actúa de forma indicada en los apartados anteriores, con el fin de obtener ecuaciones que relacionan las variables dependientes con las de operación. Las ecuaciones relacionadas con las propiedades de las pastas y de hojas de papel resultantes son las siguientes:

$$\text{SR} = 37.8182 + 0.3676X_{Te} + 0.3603X_{ti} + 14.7574X_{rev} - 4.3402X_{rev}^2 \quad 6.115.$$

$$\text{IBH} = 62.0411 + 2.5324X_{Te} + 2.6277X_{ti} + 1.9882X_{pH} + 1.9034X_P + 1.6846X_{PB} - 1.1991X_{rev} - 0.8380X_{Te}^2 - 1.9901X_{ti}^2 + 1.4970X_{pH}^2 - 0.2670X_{Te}X_{ti} - 0.2261X_{ti}X_{pH} + 0.5791X_{ti}X_P + 0.3183X_{pH}X_{PB} - 0.7633X_PX_{PB} \quad 6.116.$$

$$\text{LR} = 4.122.7790 + 101.6625X_{Te} + 112.0696X_{ti} + 58.8131X_{pH} + 67.7624X_P + 1.272.9400X_{rev} - 1.000.3530X_{rev}^2 + 33.6346X_{Te}X_P + 64.6087X_{Te}X_{rev} + 43.2967X_{ti}X_{pH} - 43.8810X_{ti}X_{PB} - 41.4267X_PX_{PB} \quad 6.117.$$

$$\text{ID} = 2.9572 + 0.0604X_{Te} + 1.3545X_{rev} - 0.3222X_{rev}^2 + 0.0569X_{Te}X_{rev} - 0.1133X_{ti}X_{rev} - 0.0503X_{pH}X_{rev} - 0.0551X_PX_{rev} - 0.0661X_{PB}X_{rev} \quad 6.118.$$

$$\text{IE} = 2.5198 + 0.0473X_{Te} + 0.0613X_{ti} + 0.0363X_P + 1.0332X_{rev} - 0.1480X_{ti}^2 + 0.1859X_{PB}^2 - 0.3761X_{rev}^2 \quad 6.119$$

$$\text{AL} = 2.1570 + 0.0512X_{ti} + 0.0697X_{pH} + 1.4988X_{rev} - 0.2881X_{ti}^2 + 0.2969X_P^2 + 0.2515X_{rev}^2 - 0.0559X_{Te}X_{PB} \quad 6.120$$

Donde SR representa el grado de refino (°SR), IB la blancura (%), ID el índice de desgarró (mNm²/g), LR la longitud de ruptura (m), IE el índice de estallido (kN/g), AL el alargamiento (%), X_{Te} la temperatura normalizada, X_{ti} el tiempo de proceso normalizado, X_{pH} el pH normalizado, X_P la concentración de peróxido de hidrógeno normalizada, y X_{PB} la concentración de perborato sódico normalizada.

En la tabla VI.3.53, se presentan los valores de F de Snedecor, los mayores de p, los menores de t de Student, r múltiple y r cuadrado para las ecuaciones anteriores.

Los valores estimados mediante las ecuaciones anteriores, reproducen los resultados experimentales de las distintas variables dependientes consideradas para las pastas y para las hojas de papel, con errores menores del 2% para la blancura y del 10% para la longitud de ruptura, el grado de refino, el índice de estallido, y el alargamiento. Esos resultados se puede observar en las figuras VI.3.129. a VI.3.134.

De forma semejante a los estudios anteriormente analizados, en la tabla VI.3.54., se determina los valores óptimos y los correspondientes valores requeridos para las variables independientes, encontrados al utilizar la programación no lineal múltiple, mediante el método de More y Toraldo señalado antes. En la tabla VI.3.55., se muestran los valores de los porcentajes de desviaciones máximas respecto a sus valores óptimos calculados para las variables dependientes consideradas.

De la observación de la tabla anterior, podemos de forma general derivar que el refinado de las pastas es la variable claramente determina los valores del grado de refino (164,04%), del la longitud de ruptura (54,90%), del índice de estallido (59,85%), del índice de desgarró (72,09%), y del alargamiento (69,20%). El tiempo (7,77%), la temperatura (6,48%) y el pH (6,47%) son las variables de operación que en la mayor medida determinan el valor de la blancura de las pastas. El pH de operación es la variable que en la menor medida influye sobre las propiedades físicas de las pastas. Estos resultados se puede observar en las figuras VI.135. a VI.141.

El pH de operación y las concentraciones del peróxido y del perborato no influyen sobre el valor del grado de refino de las pastas. Para obtener su valor óptimo (17,49°SR) he de operar con valores bajos de temperatura y de tiempo de operación (-1), sin someter las pastas al proceso de refinado (-1). En la gráfica VI.3.135., se puede estimar el aumento (o subida) del valor del grado de refino en función de la intensidad del refinado y de la temperatura de operación.

Para obtener la máxima blancura (72,49%) he de aplicar condiciones más energéticas, manteniendo elevado el tiempo de operación (0,68), los valores altos (1) del pH, de la temperatura, de la concentración de peróxido y de perborato, sin someter las pastas al refinado (-1). En la gráfica VI.3.136., se puede estimar la oscilación del valor de la blancura a medida que aumenta (o disminuye) el tiempo y la temperatura de operación. El valor óptimo de la longitud de ruptura (5072,43 m), se alcanza operando con el valor bajo de concentración de perborato (-1), el número de revoluciones PFI medio alto (0,67), y altos (1) valores de las otras variables de operación. Para obtener el valor máximo de índice de desgarró (4,39 mNm²/g), he de trabajar con los valores altos (1) de temperatura y del número de revoluciones PFI, y valores bajos de las otras variables de operación. El valor máximo del índice de estallido (3,45 kN/g),

se obtiene con el tiempo medio (0,21), la concentración de perborato baja (-1), y los valores altos (1) de la temperatura, de la concentración de peróxido, y el número de revoluciones PFI. El pH es la variable que no influye sobre el valor del índice de desgarró, tal y como se puede observar en la figura VI.3.139. En cuanto al alargamiento, el valor óptimo (4,33%), se obtiene operando con los valores altos (1) del pH, de la concentración de perborato, y del número de revoluciones PFI, en el tiempo medio (0,09), y bajos valores (-1) de la temperatura y de la concentración de peróxido.

Tabla VI.3.50. Valores de las variables de operación utilizados en el diseño de experimentos empleado en el blanqueo y refinado de las pastas (Modelo II)

| ENSAYO | Te (°C) | ti (min) | pH | P (%) | PB (%) | Rev (PFI) |
|--------|---------|----------|----|-------|--------|-----------|
| 1 | 85 | 150 | 11 | 4 | 8 | 0 |
| 2 | 85 | 150 | 11 | 1 | 2 | 0 |
| 3 | 85 | 150 | 9 | 4 | 2 | 0 |
| 4 | 85 | 150 | 9 | 1 | 8 | 0 |
| 5 | 85 | 30 | 11 | 4 | 2 | 0 |
| 6 | 85 | 30 | 11 | 1 | 8 | 0 |
| 7 | 85 | 30 | 9 | 4 | 8 | 0 |
| 8 | 85 | 30 | 9 | 1 | 2 | 0 |
| 9 | 55 | 150 | 11 | 4 | 2 | 0 |
| 10 | 55 | 150 | 11 | 1 | 8 | 0 |
| 11 | 55 | 150 | 9 | 4 | 8 | 0 |
| 12 | 55 | 150 | 9 | 1 | 2 | 0 |
| 13 | 55 | 30 | 11 | 4 | 8 | 0 |
| 14 | 55 | 30 | 11 | 1 | 2 | 0 |
| 15 | 55 | 30 | 9 | 4 | 2 | 0 |
| 16 | 55 | 30 | 9 | 1 | 8 | 0 |
| 17 | 70 | 90 | 10 | 2,5 | 5 | 0 |
| 18 | 85 | 90 | 10 | 2,5 | 5 | 500 |
| 19 | 55 | 90 | 10 | 2,5 | 5 | 500 |
| 20 | 70 | 150 | 10 | 2,5 | 5 | 500 |
| 21 | 70 | 30 | 10 | 2,5 | 5 | 500 |
| 22 | 70 | 90 | 11 | 2,5 | 5 | 500 |
| 23 | 70 | 90 | 9 | 2,5 | 5 | 500 |
| 24 | 70 | 90 | 10 | 4 | 5 | 500 |
| 25 | 70 | 90 | 10 | 1 | 5 | 500 |
| 26 | 70 | 90 | 10 | 2,5 | 8 | 500 |
| 27 | 70 | 90 | 10 | 2,5 | 2 | 500 |
| 28 | 70 | 90 | 10 | 2,5 | 5 | 500 |
| 29 | 85 | 150 | 11 | 4 | 8 | 1000 |
| 30 | 85 | 150 | 11 | 1 | 2 | 1000 |
| 31 | 85 | 150 | 9 | 4 | 2 | 1000 |
| 32 | 85 | 150 | 9 | 1 | 8 | 1000 |
| 33 | 85 | 30 | 11 | 4 | 2 | 1000 |
| 34 | 85 | 30 | 11 | 1 | 8 | 1000 |
| 35 | 85 | 30 | 9 | 4 | 8 | 1000 |
| 36 | 85 | 30 | 9 | 1 | 2 | 1000 |
| 37 | 55 | 150 | 11 | 4 | 2 | 1000 |
| 38 | 55 | 150 | 11 | 1 | 8 | 1000 |
| 39 | 55 | 150 | 9 | 4 | 8 | 1000 |
| 40 | 55 | 150 | 9 | 1 | 2 | 1000 |
| 41 | 55 | 30 | 11 | 4 | 8 | 1000 |
| 42 | 55 | 30 | 11 | 1 | 2 | 1000 |
| 43 | 55 | 30 | 9 | 4 | 2 | 1000 |
| 44 | 55 | 30 | 9 | 1 | 8 | 1000 |
| 45 | 70 | 90 | 10 | 2,5 | 5 | 1000 |

Te: Temperatura de trabajo; ti: Tiempo de operación; pH: pH fijado; P: Porcentaje de peróxido de hidrógeno respecto a peso de pasta seca; PB: Porcentaje de perborato sódico respecto a peso de pasta seca; Rev; Número de revoluciones PFI

Tabla VI.3.51. Valores normalizados de las variables de operación utilizadas en el diseño de experimentos empleado en el blanqueo de las pastas del Modelo II

| ENSAYO | X _{Te} | X _{ti} | X _{pH} | X _P | X _{PB} | X _{rev} |
|--------|-----------------|-----------------|-----------------|----------------|-----------------|------------------|
| 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | -1 |
| 2 | 1 | 1 | 1 | -1 | -1 | -1 |
| 3 | 1 | 1 | -1 | 1 | -1 | -1 |
| 4 | 1 | 1 | -1 | -1 | 1 | -1 |
| 5 | 1 | -1 | 1 | 1 | -1 | -1 |
| 6 | 1 | -1 | 1 | -1 | 1 | -1 |
| 7 | 1 | -1 | -1 | 1 | 1 | -1 |
| 8 | 1 | -1 | -1 | -1 | -1 | -1 |
| 9 | -1 | 1 | 1 | 1 | -1 | -1 |
| 10 | -1 | 1 | 1 | -1 | 1 | -1 |
| 11 | -1 | 1 | -1 | 1 | 1 | -1 |
| 12 | -1 | 1 | -1 | -1 | -1 | -1 |
| 13 | -1 | -1 | 1 | 1 | 1 | -1 |
| 14 | -1 | -1 | 1 | -1 | -1 | -1 |
| 15 | -1 | -1 | -1 | 1 | -1 | -1 |
| 16 | -1 | -1 | -1 | -1 | 1 | -1 |
| 17 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | -1 |
| 18 | 1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 19 | -1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 20 | 0 | 1 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 21 | 0 | -1 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 22 | 0 | 0 | 1 | 0 | 0 | 0 |
| 23 | 0 | 0 | -1 | 0 | 0 | 0 |
| 24 | 0 | 0 | 0 | 1 | 0 | 0 |
| 25 | 0 | 0 | 0 | -1 | 0 | 0 |
| 26 | 0 | 0 | 0 | 0 | 1 | 0 |
| 27 | 0 | 0 | 0 | 0 | -1 | 0 |
| 28 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 29 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| 30 | 1 | 1 | 1 | -1 | -1 | 1 |
| 31 | 1 | 1 | -1 | 1 | -1 | 1 |
| 32 | 1 | 1 | -1 | -1 | 1 | 1 |
| 33 | 1 | -1 | 1 | 1 | -1 | 1 |
| 34 | 1 | -1 | 1 | -1 | 1 | 1 |
| 35 | 1 | -1 | -1 | 1 | 1 | 1 |
| 36 | 1 | -1 | -1 | -1 | -1 | 1 |
| 37 | -1 | 1 | 1 | 1 | -1 | 1 |
| 38 | -1 | 1 | 1 | -1 | 1 | 1 |
| 39 | -1 | 1 | -1 | 1 | 1 | 1 |
| 40 | -1 | 1 | -1 | -1 | -1 | 1 |
| 41 | -1 | -1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| 42 | -1 | -1 | 1 | -1 | -1 | 1 |
| 43 | -1 | -1 | -1 | 1 | -1 | 1 |
| 44 | -1 | -1 | -1 | -1 | 1 | 1 |
| 45 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 1 |

X_{Te}: Temperatura de trabajo normalizada; X_{ti}: Tiempo de trabajo normalizado; X_{pH}: pH de trabajo normalizado; X_P: Concentración de peróxido de hidrógeno normalizada; X_{PB}: Concentración de perborato normalizada; X_{rev}: Número de revoluciones PFI normalizado

Tabla VI.3.52. Valores experimentales de las propiedades de las hojas de papel obtenidas a partir del blanqueo de las pastas de podas de olivo a la etanolamina con la mezcla de perborato sódico y peróxido de hidrógeno, refinadas a 0,500,1000 revoluciones PFI (Modelo II)

| Ensayo | SR | IBH | LR | ID | IE | AL |
|--------|-------|-------|---------|------|------|------|
| 1 | 17,50 | 72,69 | 2158,85 | 1,42 | 1,27 | 1,10 |
| 2 | 19,75 | 63,28 | 1948,78 | 1,37 | 1,18 | 1,04 |
| 3 | 20,25 | 67,19 | 2139,25 | 1,41 | 1,31 | 1,05 |
| 4 | 19,25 | 64,91 | 1735,35 | 1,30 | 1,16 | 0,85 |
| 5 | 19,75 | 64,64 | 1692,75 | 1,22 | 1,17 | 0,96 |
| 6 | 19,50 | 65,33 | 1855,71 | 1,26 | 1,11 | 0,88 |
| 7 | 18,00 | 61,60 | 2049,46 | 1,36 | 1,20 | 0,88 |
| 8 | 17,00 | 56,00 | 1607,12 | 0,98 | 1,08 | 0,79 |
| 9 | 19,50 | 65,20 | 2197,84 | 1,34 | 1,27 | 0,98 |
| 10 | 20,00 | 64,79 | 2077,50 | 1,33 | 1,12 | 0,97 |
| 11 | 19,50 | 63,74 | 1763,58 | 1,44 | 1,17 | 0,84 |
| 12 | 19,00 | 55,65 | 1770,71 | 1,31 | 1,11 | 0,84 |
| 13 | 18,50 | 60,84 | 1684,46 | 1,34 | 1,08 | 1,13 |
| 14 | 17,50 | 54,57 | 1650,29 | 1,09 | 1,11 | 0,82 |
| 15 | 16,50 | 55,05 | 1654,35 | 1,14 | 1,02 | 0,80 |
| 16 | 17,25 | 54,70 | 1658,21 | 1,19 | 0,96 | 0,80 |
| 17 | 19,50 | 64,00 | 1823,00 | 1,27 | 1,15 | 0,91 |
| 18 | 38,75 | 64,53 | 4116,26 | 2,96 | 2,59 | 2,20 |
| 19 | 38,00 | 57,89 | 4136,01 | 2,96 | 2,45 | 2,16 |
| 20 | 37,00 | 61,94 | 3967,23 | 2,79 | 2,39 | 1,81 |
| 21 | 38,50 | 58,19 | 4005,49 | 2,85 | 2,37 | 1,93 |
| 22 | 38,50 | 65,02 | 4141,80 | 2,91 | 2,45 | 1,96 |
| 23 | 39,00 | 62,08 | 4235,55 | 2,90 | 2,43 | 2,11 |
| 24 | 37,25 | 63,06 | 4270,48 | 3,11 | 2,59 | 2,54 |
| 25 | 36,50 | 60,33 | 4048,02 | 3,05 | 2,55 | 2,37 |
| 26 | 37,00 | 63,57 | 4397,02 | 3,04 | 2,71 | 2,30 |
| 27 | 37,50 | 59,54 | 4109,49 | 2,97 | 2,71 | 2,35 |
| 28 | 38,00 | 62,86 | 4011,66 | 3,00 | 2,57 | 2,04 |
| 29 | 49,50 | 70,13 | 4957,04 | 3,87 | 3,42 | 4,00 |
| 30 | 49,50 | 60,34 | 4648,74 | 4,06 | 3,48 | 3,93 |
| 31 | 49,50 | 64,28 | 4887,79 | 4,11 | 3,39 | 4,03 |
| 32 | 49,25 | 61,98 | 4500,49 | 4,12 | 3,28 | 3,75 |
| 33 | 49,50 | 62,01 | 4597,79 | 4,10 | 3,29 | 4,17 |
| 34 | 48,25 | 63,11 | 4576,28 | 4,16 | 3,09 | 3,70 |
| 35 | 48,00 | 59,60 | 4427,81 | 4,21 | 3,12 | 3,57 |
| 36 | 47,50 | 53,99 | 4179,00 | 4,23 | 3,08 | 3,79 |
| 37 | 47,75 | 62,67 | 4540,33 | 3,59 | 3,24 | 4,16 |
| 38 | 47,75 | 62,34 | 4276,72 | 3,57 | 3,20 | 4,24 |
| 39 | 48,25 | 61,30 | 4223,16 | 3,57 | 3,19 | 3,92 |
| 40 | 46,75 | 53,66 | 4146,07 | 3,83 | 3,14 | 3,91 |
| 41 | 47,50 | 58,47 | 4127,78 | 3,59 | 3,15 | 3,92 |
| 42 | 48,50 | 53,27 | 4095,82 | 4,26 | 3,04 | 3,95 |
| 43 | 48,75 | 52,92 | 4232,21 | 4,37 | 3,20 | 3,61 |
| 44 | 47,25 | 52,44 | 4180,28 | 4,12 | 3,15 | 4,00 |
| 45 | 46,50 | 60,90 | 4304,61 | 4,06 | 3,14 | 3,91 |

SR: Grado de refino (°SR), IB: Blancura (%), ID: Índice de desgarro (mNm²/g), (%), LR: Longitud de ruptura (m), IE: Índice de estallido (kN/g), AL: Alargamiento (%), Ss:

Tabla VI.3.53. Valores de parámetros estadísticos para las ecuaciones que relacionan las variables dependientes de las pastas blanqueadas con las variables de operación

| Variable dependiente | Parámetros estadísticos | | | | |
|----------------------|-------------------------|--------|----------------|---------|----------------|
| | F de Snedecor | P < | T de Student > | R mult. | R ² |
| SR | 2114,77 | 0,0321 | 2,2200 | 0,9976 | 0,9953 |
| IBH | 209,73 | 0,0294 | 2,2900 | 0,9949 | 0,9899 |
| LR | 794,88 | 0,0342 | 2,2100 | 0,9981 | 0,9962 |
| ID | 585,06 | 0,0202 | 2,4300 | 0,9962 | 0,9924 |
| IE | 1344,57 | 0,0019 | 3,3400 | 0,9980 | 0,9961 |
| AL | 760,18 | 0,0182 | 2,4700 | 0,9965 | 0,9931 |

Tabla VI.3.54. Valores de las variables de operación en el blanqueo de pastas de olivo a la etanolamina con la mezcla de perborato sódico y peróxido de hidrógeno en una sola etapa, para obtener valores óptimos para las variables dependientes relacionadas con las pastas blanqueadas (Modelo II).

| Variable dependiente | Valor óptimo de la variable dependiente (máximo o mínimo*) | Valores normalizados de las variables independientes para obtener valores óptimos de las variables dependientes | | | | | |
|----------------------|--|---|------|----|----|----|------|
| | | Te | ti | pH | P | PB | Rev |
| SR* | 17,99 | -1 | -1 | | | | -1 |
| IBH | 72,49 | 1 | 0,68 | 1 | 1 | 1 | -1 |
| LR | 5072,43 | 1 | 1 | 1 | 1 | -1 | 0,67 |
| ID | 4,39 | 1 | -1 | -1 | -1 | -1 | 1 |
| IE | 3,45 | 1 | 0,21 | | 1 | -1 | 1 |
| AL | 4,33 | -1 | 0,09 | 1 | -1 | 1 | 1 |

Tabla VI.3.55. Valores de las variaciones máximas de las variables dependientes al cambiar una variable de operación manteniendo los restantes en sus valores óptimos, expresados como porcentaje de desviación respecto al óptimo

| Variable dependiente | Valores normalizados de las variables independientes para obtener las desviaciones máxima de las variables dependientes respecto al óptimo, al variar una variable de operación manteniendo las restantes en sus valores óptimos | | | | | |
|----------------------|--|-------|-------|-------|-------|---------|
| | Te | ti | pH | P | PB | Rev |
| SR | 4,09% | 4,00% | 0,00% | 0,00% | 0,00% | 164,04% |
| IBH | 6,48% | 7,77% | 6,47% | 3,15% | 3,42% | 3,31% |
| LR | 7,04% | 7,86% | 2,32% | 5,63% | 1,63% | 54,90% |
| ID | 5,34% | 5,16% | 2,29% | 2,51% | 3,01% | 72,09% |
| IE | 2,74% | 6,25% | 0,00% | 2,10% | 5,38% | 59,85% |
| AL | 2,58% | 7,88% | 3,22% | 6,85% | 2,58% | 69,20% |

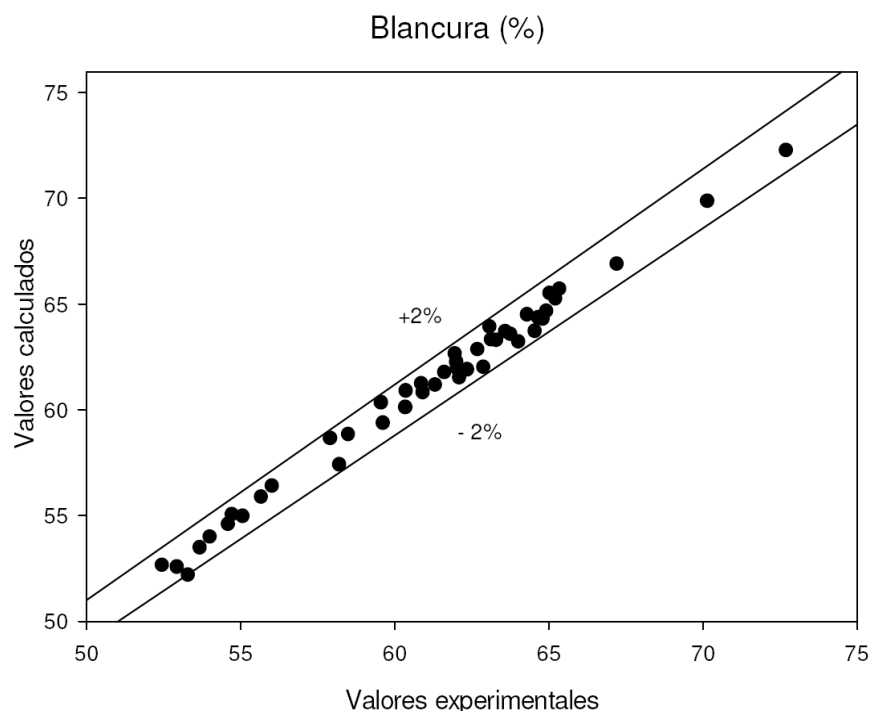


Figura VI.3.129. Blancura de las pastas de olivo blanqueadas con la mezcla de perborato sódico y peróxido de hidrógeno un una sola etapa calculados mediante la ecuación 6.116., frente a los valores experimentales

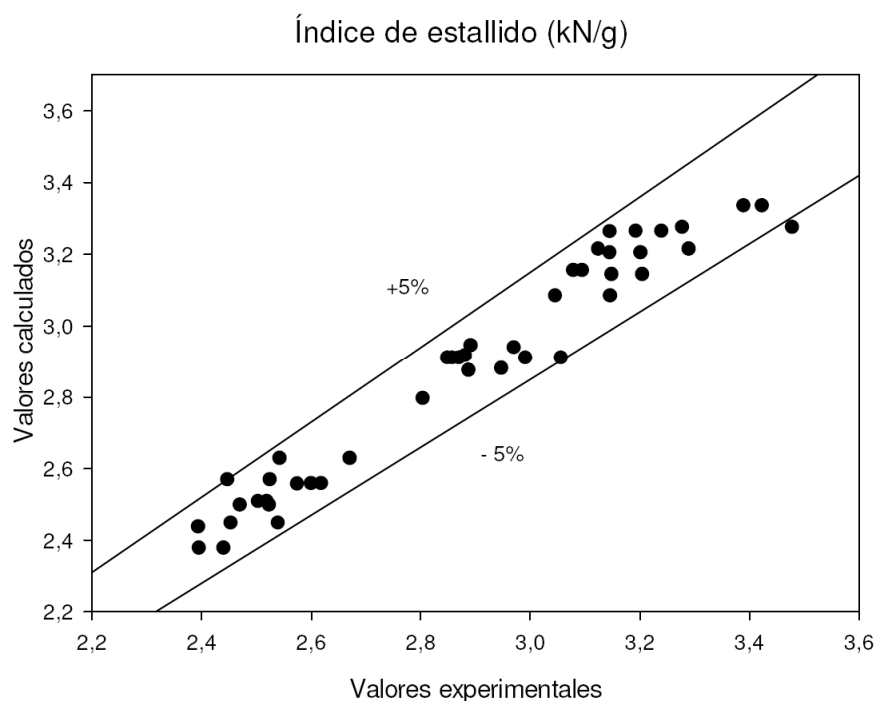


Figura VI.3. 130. Índice de estallidode las pastas de olivo blanqueadas con la mezcla de perborato sódico y peróxido de hidrógeno un una sola etapa calculados mediante la ecuación 6.119., frente a los valores experimentales

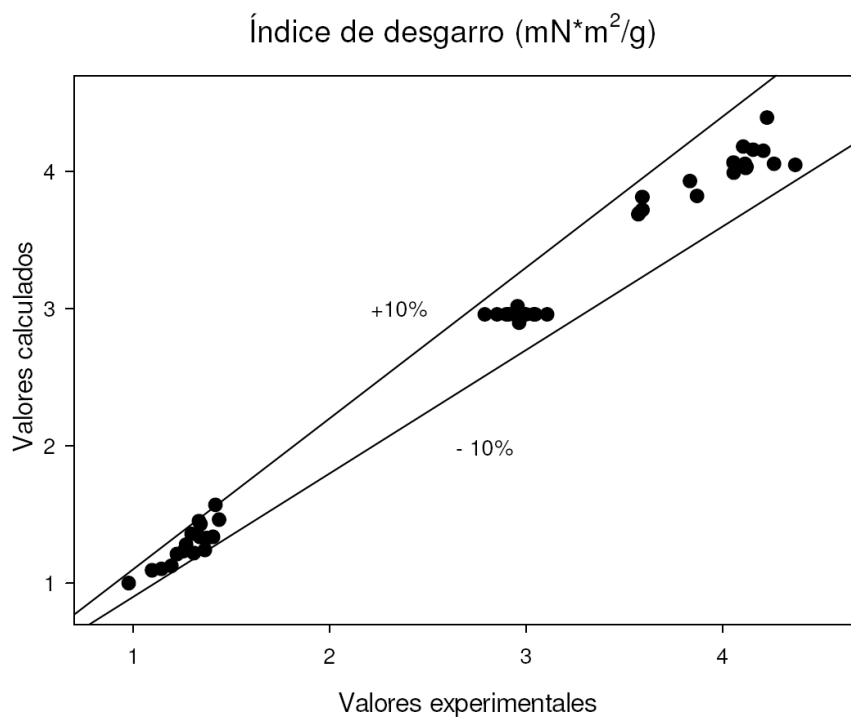


Figura VI.3.131. Índice de desgarro de las pastas de olivo blanqueadas con la mezcla de perborato sódico y peróxido de hidrógeno un una sola etapa calculados mediante la ecuación 6.118, frente a los valores experimentales

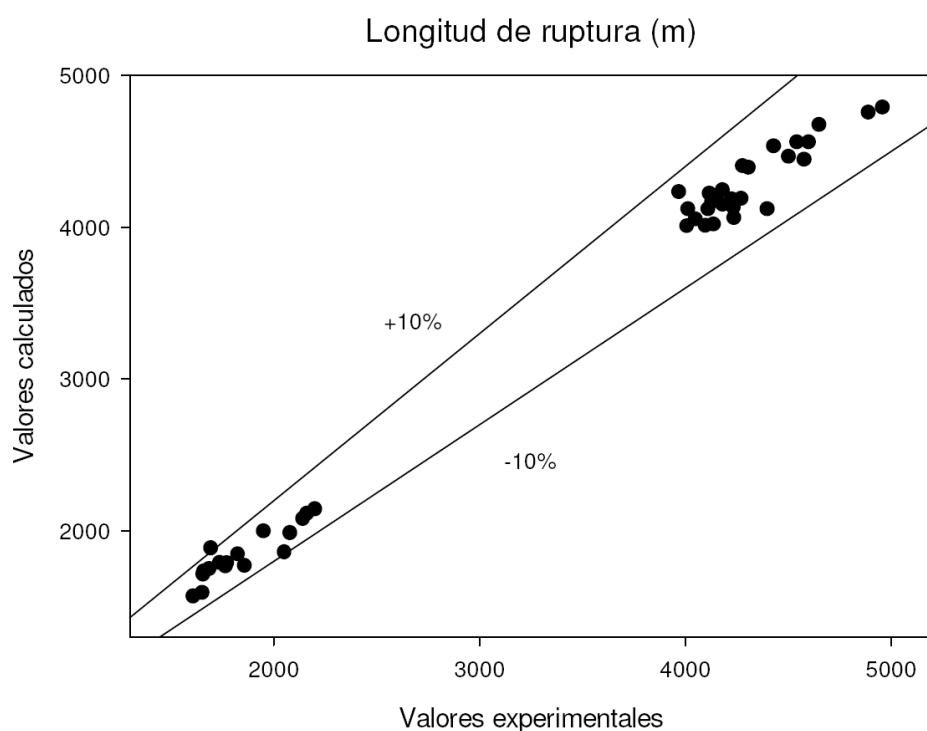


Figura VI.3.132. Longitud de ruptura de las pastas de olivo blanqueadas con la mezcla de perborato sódico y peróxido de hidrógeno un una sola etapa calculados mediante la ecuación 6.117., frente a los valores experimentales

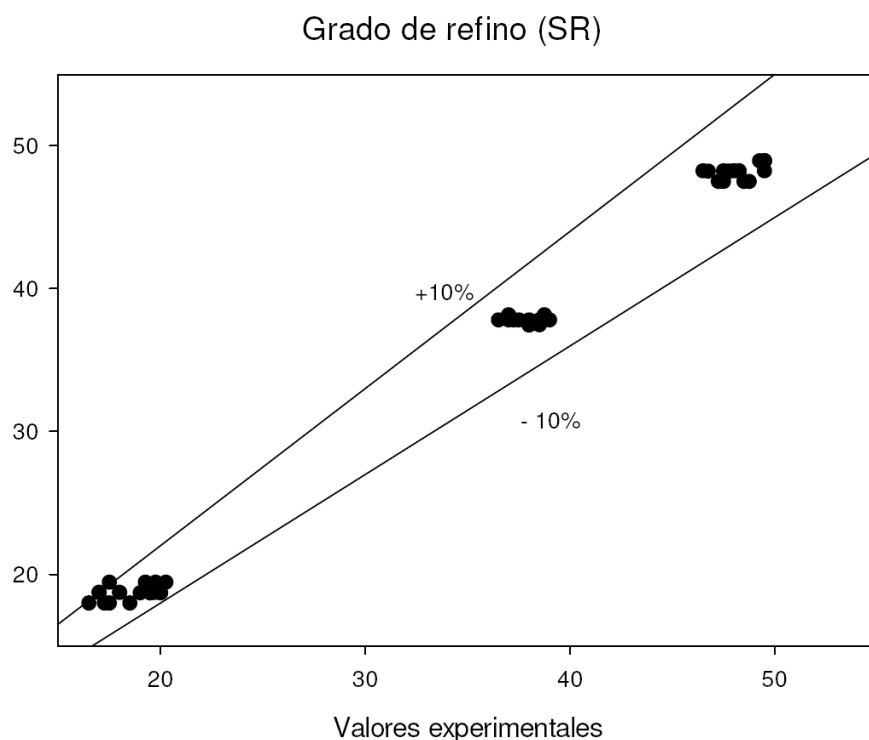


Figura VI.3.133. Grado de refino de las pastas de olivo blanqueadas con la mezcla de perborato sódico y peróxido de hidrógeno un una sola etapa calculados mediante la ecuación 6.115., frente a los valores experimentales

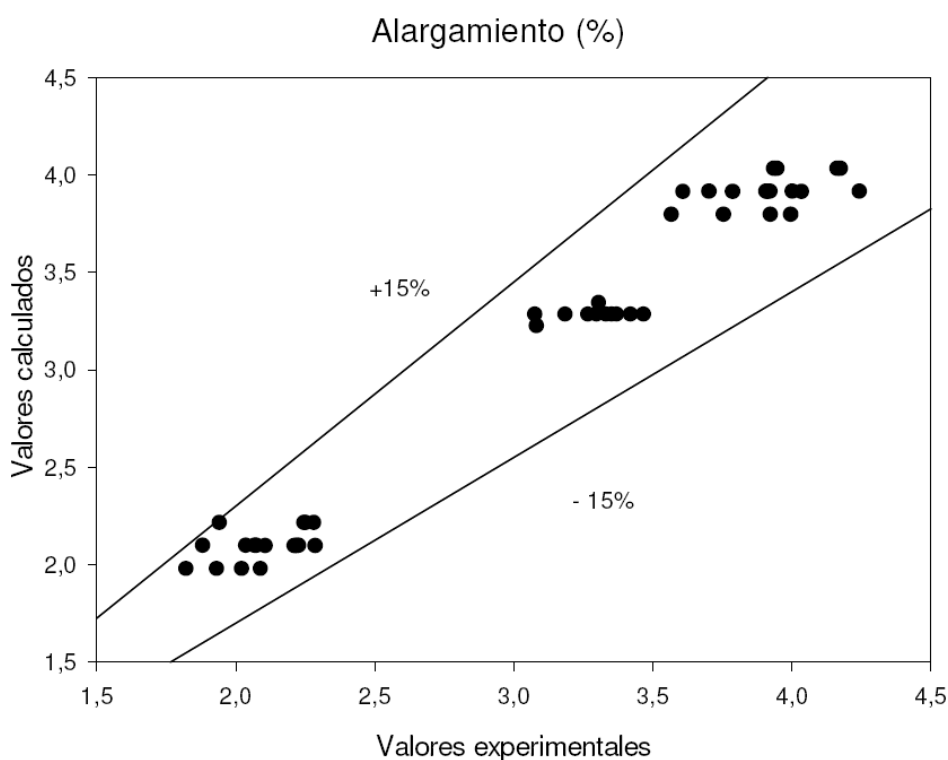


Figura VI.3.134. Alargamiento de las pastas de olivo blanqueadas con la mezcla de perborato sódico y peróxido de hidrógeno un una sola etapa calculados mediante la ecuación 6.120., frente a los valores experimentales

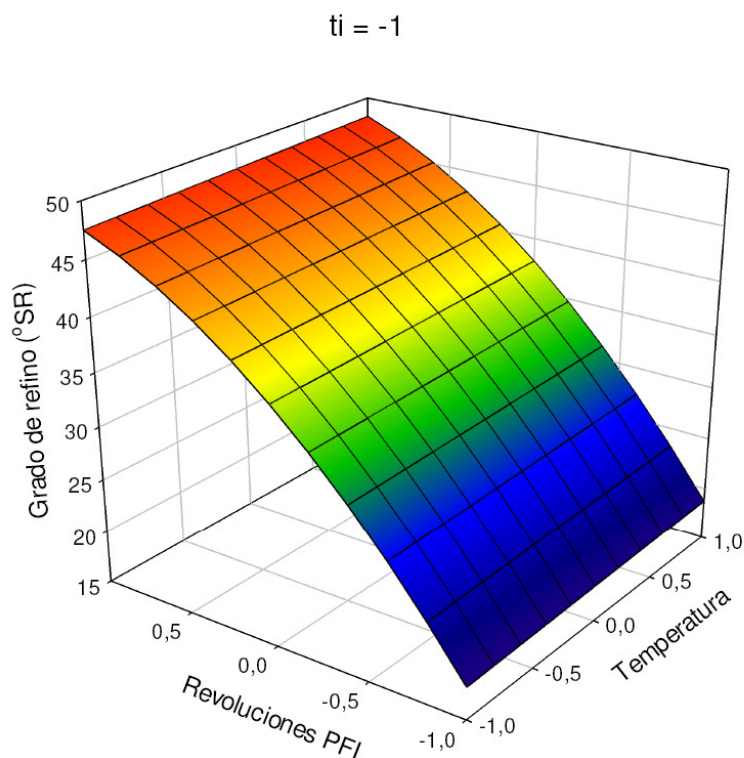


Figura VII.3.135. Variación del grado de refino de las pastas de olivo blanqueadas con la mezcla de perborato sódico y peróxido de hidrógeno en una sola etapa, con el número revoluciones PFI y la temperatura de operación, manteniendo otras variables independientes en sus valores óptimos

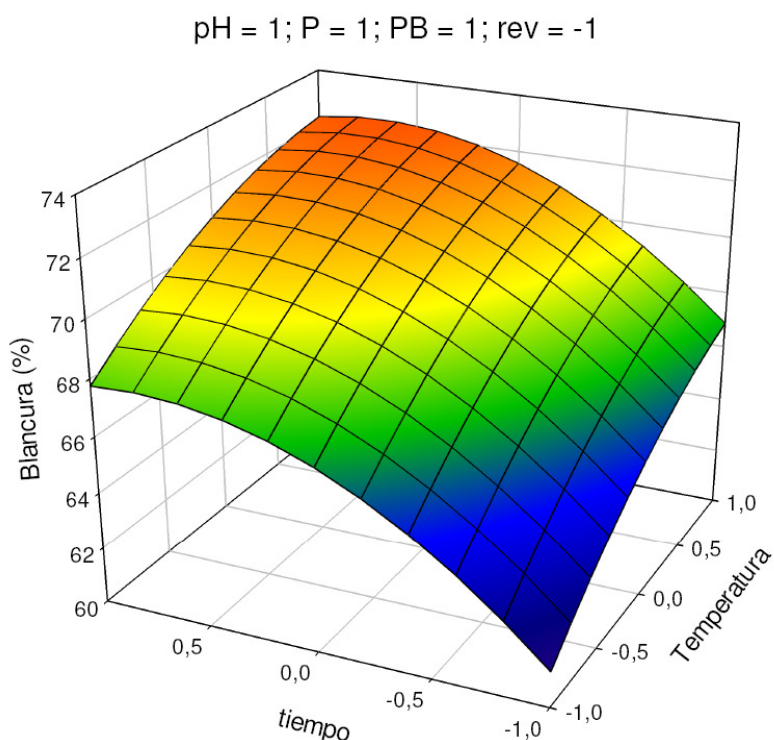


Figura VII.3.136. Variación de la blancura de las pastas de olivo blanqueadas con la mezcla de perborato sódico y peróxido de hidrógeno en una sola etapa, con el tiempo y la temperatura de operación, manteniendo otras variables independientes en sus valores óptimos

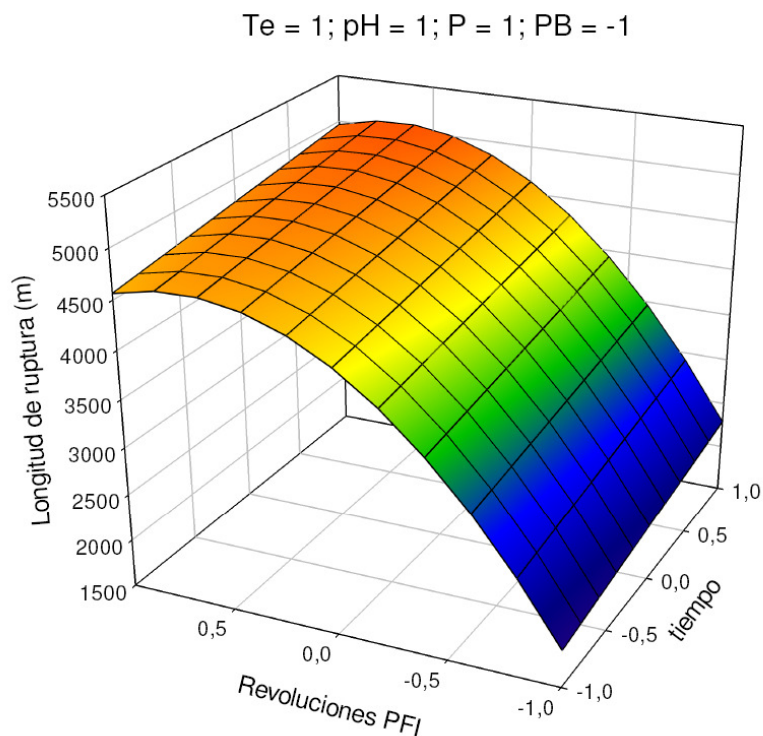


Figura VII.3.137. Variación de longitud de ruptura de las hojas de papel obtenidas a partir de pastas de olivo blanqueadas con la mezcla de perborato sódico y peróxido de hidrógeno en una sola etapa, con el número de revoluciones PFI y el tiempo de operación, manteniendo otras variables independientes en sus valores óptimos

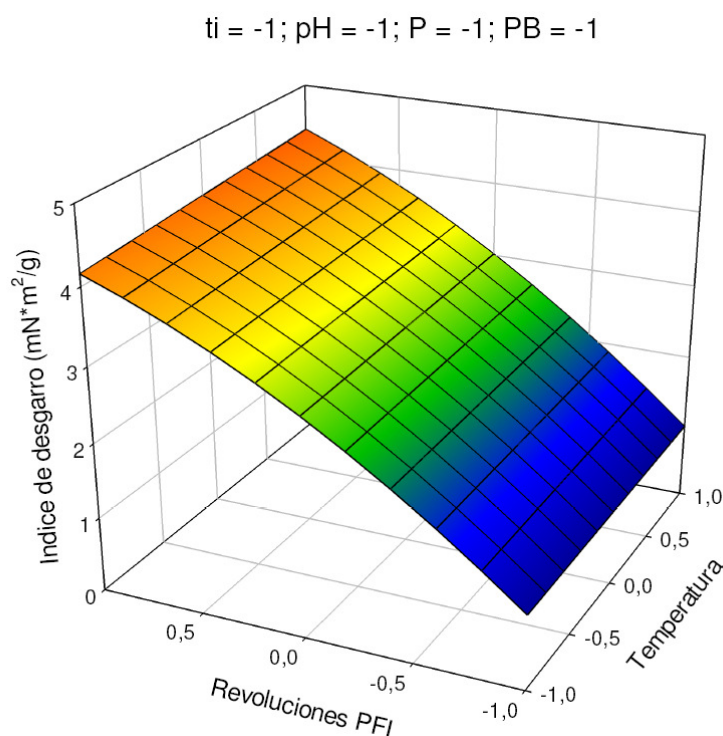


Figura VII.3.138 Variación del índice de desgarro de las hojas de papel obtenidas a partir de pastas de olivo blanqueadas con la mezcla de perborato sódico y peróxido de hidrógeno en una sola etapa, con el número de revoluciones PFI y la temperatura de operación, manteniendo otras variables independientes en sus valores óptimos

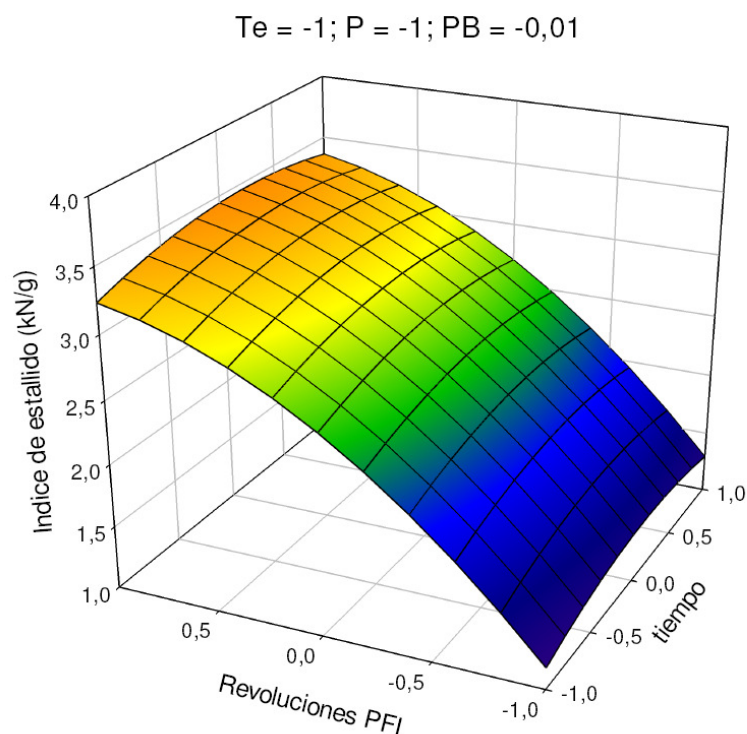


Figura VII.3.139. Variación índice de estallido de las hojas de papel obtenidas a partir de pastas de olivo blanqueadas con la mezcla de perborato sódico y peróxido de hidrógeno en una sola etapa, con el número de las revoluciones PFI y el tiempo de operación, manteniendo otras variables independientes en sus valores óptimos

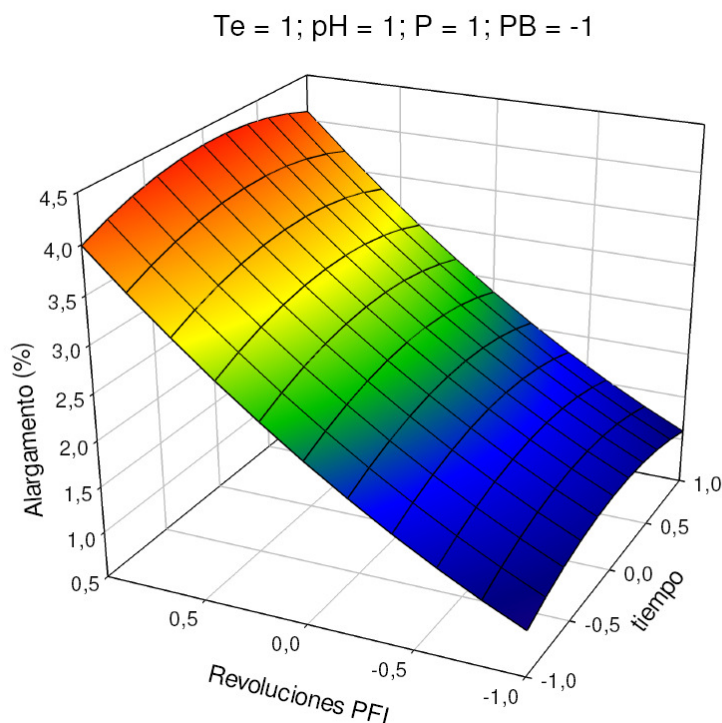


Figura VII.3.140. Variación del alargamiento de las hojas de papel obtenidas a partir de pastas de olivo blanqueadas con la mezcla de perborato sódico y peróxido de hidrógeno en una sola etapa, con el número de las revoluciones PFI y el tiempo de operación, manteniendo otras variables independientes en sus valores óptimos

VI. 3.2.2.3.1. Condiciones de operación más favorables

De modo similar que en los apartados anteriores, atendiendo a la conjunción de la tabla VI.3.54. y VI.3.55., y de las distintas figuras (similares a las VI.3.135 a VI.3.140.) se pueden proponer varias alternativas para los valores de las variables de operación, de manera que se obtengan pastas y hojas de papel con características no muy alejadas de sus valores óptimos, y al mismo tiempo se reduzca el consumo de energía, reactivos y capital inmovilizado para las instalaciones industriales, al operar con valores de temperatura, tiempo, pH y concentraciones de peróxido de hidrógeno y ácido peracético menores que los máximos considerados:

- B)** Valores de la temperatura altos (1), del tiempo medios (0,03), del pH altos (1), de la concentración de peróxido medio altos (0,61), de la de concentración de perborato altos (1), y del número de revoluciones PFI altos (1)
- C)** Valores de la temperatura altos (1), del tiempo medio altos (0,68), del pH altos (1), de la concentración de peróxido altos (1), de la de concentración de perborato altos (1), y del número de revoluciones PFI bajos (-1)

Al simular, con los supuestos arriba señalados, el proceso de blanqueo mediante la aplicación de las ecuaciones 6.115. a 6.120., vinculados a cada caso considerado, se encuentran los valores correspondientes de las variables dependientes relacionadas con las pastas y con las hojas de papel obtenidas de ellas, que se presentan en la tabla VI.3.56. En dicha tabla también se encuentran las desviaciones porcentuales de las variables dependientes respecto a sus valores óptimos. De acuerdo con la tabla VI.3.56, se puede observar que trabajar bajo las condiciones anteriores supone:

CASO A: Buenos resultados de los valores de resistencia de las hojas que difieren menos de un 10% de sus valores óptimos. La blancura (68,81%), se desvía en un 5% de su valor óptimo. Se obtiene las pastas con un mayor grado de refino (48,62 °SR), que sin embargo pueden procederse a elaboración de las hojas de papel. Al reducir el tiempo del proceso (92,34 min.), este modo de operar repercute favorablemente sobre los costes del proceso, proporcionando las pastas con un elevado nivel de blancura y buenas propiedades de resistencia de las hojas de papel.

CASO B: Se obtiene pasta con un valor de grado de refino (19,33 °SR) que se desvía en menos de un 7,5% de su valor óptimo, lo que supone la mejora del proceso de la elaboración de hojas de papel. Se obtiene el valor óptimo de grado de blancura (72,49%). Sin embargo, comparándolo con el supuesto anterior, se obtiene las pastas con peores propiedades de resistencia de las hojas. He de señalar que este modo de operación repercute favorablemente sobre los costes del proceso, puesto que se reduce el tiempo de operación (130, 9 min) y se elimina el proceso de refinado de las pastas.

Tabla VI.3.56. Valores de las variables dependientes consideradas en el blanqueo de las pastas y sus desviaciones respecto a los valores óptimos, al operar bajo las condiciones de operación que se especifican (Modelo II)

| Variable dependiente | | Valor de la variable dependiente y desviación respecto a su valor óptimo | |
|----------------------|------------|--|---------|
| | | Caso a | Caso b |
| SR | Valor | 48,62 | 19,33 |
| | Desviación | 170,20 | 7,45 |
| IBH | Valor | 68,81 | 72,49 |
| | Desviación | 5,07 | 0,00 |
| LR | Valor | 4661,30 | 2081,31 |
| | Desviación | 8,11 | 58,97 |
| ID | Valor | 3,95 | 1,53 |
| | Desviación | 10,00 | 65,10 |
| IE | Valor | 3,43 | 1,35 |
| | Desviación | 0,53 | 60,81 |
| AL | Valor | 4,03 | 1,12 |
| | Desviación | 6,91 | 74,11 |

Caso a: temperatura =85°C; tiempo = 92,34 min.; pH = 11; concentración de peróxido = 3,41%; concentración de perborato= 8%, refino = 1000 revoluciones PFI

Caso b: temperatura,= 85°C; tiempo = 130,9min.; pH = 11; concentración de peróxido = 4%; concentración de perborato = 8%, refino = 0 revoluciones PFI

VI.3.2.2.3. Propiedades las pastas y de hojas de papel refinadas a 500, 750, 1000 revoluciones PFI (Modelo III)

Los valores considerados de las pastas refinadas a 500, 750, 1000 revoluciones PFI, para las variables independientes de operación elegidas (temperatura, tiempo de proceso, pH y concentración de perborato sódico, concentración de peróxido de hidrógeno, y número de revoluciones PFI), para los cuarenticinco experimentos que requiere el diseño factorial de experimentos seguido, se presentan en la tabla VI.3.57, Estos valores corresponden a los valores normalizados que se presentan en la tabla VI.3.51., del apartado anterior (VI.3.2.2.2.).

Los resultados obtenidos para las variables que caracterizan a las pastas celulósicas obtenidas y a las hojas de papel correspondientes (grado de refino, índice de blancura, índice de desgarró, índice de estallido, alargamiento, longitud de ruptura) se presentan en la tabla VI.3.58.

Los valores presentados en dichas tablas en la mayoría de los casos, difieren en menos del 15% de sus valores medios, obtenidos en tres determinaciones distintas en otros tantos experimentos, en cada caso.

Con el fin de obtener ecuaciones que relacionan las variables dependientes con las de operación, se actúa de forma indicada en los apartados anteriores,

La selección de los términos estadísticamente significativos del modelo polinómico utilizado se desarrolla con el criterio de poseer un valor de F (de Snedecor) mayor de 4 y un nivel significación “p” asociado al t-Student, considerando que los intervalos de confianza al 95% para los coeficientes de cada variable o parámetro constante de los modelos, no incluyan al cero.

Las ecuaciones relacionadas con las propiedades de las pastas y de hojas de papel resultantes son las siguientes:

$$\begin{aligned}
 \text{SR} &= 42.7406 + 0.3603X_{Te} + 0.2990X_{PH} + 0.3235X_P + 4.8676X_{rev} + 1.7599X_{PH}^2 - 1.0735X_{PB}^2 + 0.2344X_{Te}X_{ti} - 0.2500X_PX_{PB} & 6.121. \\
 \text{IBH} &= 61.3246 + 2.4646X_{Te} + 2.5787X_{ti} + 1.9992X_{PH} + 1.8470X_P + 1.6242X_{PB} - 0.7403X_{rev} - 0.8436X_{Te}^2 - 1.8122X_{ti}^2 + 1.5792X_{PH}^2 - 0.2443X_{Te}X_{ti} + 0.1926X_{Te}X_P - 0.2622X_{ti}X_{PH} + 0.6288X_{ti}X_P + 0.2055X_{ti}X_{PB} + 0.3488X_{PH}X_{PB} - 0.6777X_PX_{PB} & 6.122. \\
 \text{LR} &= 4.337.3660 + 103.5644X_{Te} + 75.9861X_{ti} + 50.3431X_{PH} + 59.2621X_P + 139.3801X_{rev} + 100.3587X_{PB}^2 - 175.8344X_{rev}^2 + 67.7483X_{Te}X_{rev} - 33.3244X_PX_{PB} & 6.123. \\
 \text{ID} &= 3.5218 + 0.0457X_{Te} - 0.0704X_{ti} - 0.0344X_P - 0.0490X_{PB} + 0.5408X_{rev} - 0.2520X_{ti}^2 + 0.1747X_{PB}^2 + 0.0386X_{Te}X_{PB} + 0.0736X_{Te}X_{rev} - 0.0754X_{ti}X_{rev} - 0.0484X_{PH}X_P - 0.0561X_{PH}X_{rev} - 0.0379X_{PB}X_{rev} & 6.124. \\
 \text{IE} &= 2.9119 + 0.0353X_{Te} + 0.0603X_{ti} + 0.0299X_P + 0.3534X_{rev} - 0.0538X_{ti}^2 & 6.125 \\
 \text{AI} &= 3.2856 + 0.0592X_{PH} + 0.9087X_{rev} - 0.2786X_{rev}^2 - 0.0588X_{PB}X_{rev} & 6.126
 \end{aligned}$$

Donde SR representa el grado de refino (°SR), IB la blancura de las pastas (%), ID el índice de desgarró (mNm²/g), LR la longitud de ruptura (m), IE el índice de estallido (kN/g), AL el

alargamiento (%), X_{Te} la temperatura normalizada, X_{ti} el tiempo de proceso normalizado, X_{pH} el pH normalizado, X_P la concentración de peróxido de hidrógeno normalizada, y X_{PB} la concentración de perborato sódico normalizada.

En la tabla VI.3.59, se presentan los valores de F de Snedecor, los mayores de p, los menores de t de Student, r múltiple y r cuadrado para las ecuaciones anteriores.

Los valores estimados mediante las ecuaciones anteriores, reproducen los resultados experimentales de las distintas variables dependientes consideradas para las pastas y para las hojas de papel, con errores menores del 2% para la blancura, del 3% para el grado de refino, del 5% para la longitud de ruptura, el índice de estallido, el índice de desgarró, y el 15% para el alargamiento. Esos resultados se puede observar en las figuras VI.141.-VI.3.146.

De forma semejante a los estudios anteriormente analizados, en la tabla VI.3.60., se determina los valores óptimos y los correspondientes valores requeridos para las variables independientes, encontrados al utilizar la programación no lineal múltiple, mediante el método de More y Toraldo señalado antes. En la tabla VI.3.61, se muestran los valores de los porcentajes de desviaciones máximas respecto a sus valores óptimos calculados para las variables dependientes consideradas.

De la observación de la tabla anterior, podemos de forma general derivar que el refinado de las pastas es la variable que repercute en la mayor medida sobre los valores del grado de refino (27,33%), del la longitud de ruptura (9,21%), del índice de estallido (21,11%), del índice de desgarró (31,51%) y del alargamiento (47,97%). El tiempo (8,20%), la temperatura (6,86%) y el pH (6,69%) son las variables de operación que en la mayor medida determinan el valor de la blancura de las pastas. Las concentraciones de perborato y peróxido son las variables que repercuten do forma intermedia sobre los valores de las variables dependientes analizadas. Estos resultados se puede observar en las figuras VI.147. a VI.152.

Asimismo, para obtener el valor óptimo del grado de refino (35,62 °SR), he de conducir la operación en el tiempo alto (1), con el pH medio (-0,08), y valores bajos (-1) de las otras variables de operación. En la gráfica VI.3.147., se puede estimar el aumento (o subida) del valor del grado de refino en función de la intensidad del refinado y del pH de operación, manteniendo otras variables en sus valores óptimos.

Para obtener la máxima blancura (71,76%) he de aplicar condiciones más energéticas, manteniendo elevado el tiempo de operación (0,80), los valores altos (1) del pH, de la temperatura, de la concentración de peróxido y de perborato, sin someter las pastas al refinado (-1). En la gráfica VI.3.148., se puede estimar la oscilación del valor de la blancura a medida que aumenta (o disminuye), el tiempo y el pH de la operación.

De acuerdo con la tabla VI.3.60, para favorecer el conjunto de los valores de las propiedades de resistencia de las hojas conviene aplicar el extenso refinado de las pastas, y los valores altos de la temperatura y de la concentración de peróxido.

De forma más detallada, el valor óptimo de la longitud de ruptura (4821,2 m), se alcanza operando con el valor bajo de concentración de perborato (-1), el número de revoluciones PFI medio alto (0,59), y altos (1) valores de las otras variables de operación. Para obtener el valor máximo de índice de desgarró (4,50 mNm²/g), he de trabajar con los valores altos (1) de la temperatura, de la concentración de peróxido y del número de revoluciones PFI, en el tiempo medio bajo (-0,29), y con valores bajos (-1) de las otras variables de operación, tal y como se puede observar y en la figura VI.3.150.

El valor máximo del índice de estallido (3,35 kN/g), se obtiene operando con el tiempo medio alto (0,56), y los valores altos (1) de la temperatura, de la concentración de peróxido, y del número de revoluciones PFI. De acuerdo con la ecuación 6.125. el pH y la concentración de perborato son las variables que no influyen sobre el valor del índice de desgarró, tal y como se puede observar en la tabla VI.3.61 y en la figura VI.146. En cuanto al alargamiento, el valor óptimo (4,03%), se obtiene operando con los valores altos (1) del pH, y del número de revoluciones PFI, y valor bajo (-1) de la concentración de perborato. De acuerdo con la ecuación 6.126., y como se puede observar en la figura VI.3.152., la temperatura, el tiempo y la concentración de peróxido son las variables de operación que no influyen sobre esta variable dependiente.

Tabla VI.3.57. Valores de las variables de operación utilizados en el diseño de experimentos empleado en el blanqueo y refinado de las pastas con la mezcla de perborato sódico y peróxido de hidrógeno en una sola etapa (Modelo III)

| ENSAYO | Te (°C) | ti (min) | pH | P (%) | PB (%) | Rev (PFI) |
|--------|---------|----------|----|-------|--------|-----------|
| 1 | 85 | 150 | 11 | 4 | 8 | 500 |
| 2 | 85 | 150 | 11 | 1 | 2 | 500 |
| 3 | 85 | 150 | 9 | 4 | 2 | 500 |
| 4 | 85 | 150 | 9 | 1 | 8 | 500 |
| 5 | 85 | 30 | 11 | 4 | 2 | 500 |
| 6 | 85 | 30 | 11 | 1 | 8 | 500 |
| 7 | 85 | 30 | 9 | 4 | 8 | 500 |
| 8 | 85 | 30 | 9 | 1 | 2 | 500 |
| 9 | 55 | 150 | 11 | 4 | 2 | 500 |
| 10 | 55 | 150 | 11 | 1 | 8 | 500 |
| 11 | 55 | 150 | 9 | 4 | 8 | 500 |
| 12 | 55 | 150 | 9 | 1 | 2 | 500 |
| 13 | 55 | 30 | 11 | 4 | 8 | 500 |
| 14 | 55 | 30 | 11 | 1 | 2 | 500 |
| 15 | 55 | 30 | 9 | 4 | 2 | 500 |
| 16 | 55 | 30 | 9 | 1 | 8 | 500 |
| 17 | 70 | 90 | 10 | 2,5 | 5 | 500 |
| 18 | 85 | 90 | 10 | 2,5 | 5 | 750 |
| 19 | 55 | 90 | 10 | 2,5 | 5 | 750 |
| 20 | 70 | 150 | 10 | 2,5 | 5 | 750 |
| 21 | 70 | 30 | 10 | 2,5 | 5 | 750 |
| 22 | 70 | 90 | 11 | 2,5 | 5 | 750 |
| 23 | 70 | 90 | 9 | 2,5 | 5 | 750 |
| 24 | 70 | 90 | 10 | 4 | 5 | 750 |
| 25 | 70 | 90 | 10 | 1 | 5 | 750 |
| 26 | 70 | 90 | 10 | 2,5 | 8 | 750 |
| 27 | 70 | 90 | 10 | 2,5 | 2 | 750 |
| 28 | 70 | 90 | 10 | 2,5 | 5 | 750 |
| 29 | 85 | 150 | 11 | 4 | 8 | 1000 |
| 30 | 85 | 150 | 11 | 1 | 2 | 1000 |
| 31 | 85 | 150 | 9 | 4 | 2 | 1000 |
| 32 | 85 | 150 | 9 | 1 | 8 | 1000 |
| 33 | 85 | 30 | 11 | 4 | 2 | 1000 |
| 34 | 85 | 30 | 11 | 1 | 8 | 1000 |
| 35 | 85 | 30 | 9 | 4 | 8 | 1000 |
| 36 | 85 | 30 | 9 | 1 | 2 | 1000 |
| 37 | 55 | 150 | 11 | 4 | 2 | 1000 |
| 38 | 55 | 150 | 11 | 1 | 8 | 1000 |
| 39 | 55 | 150 | 9 | 4 | 8 | 1000 |
| 40 | 55 | 150 | 9 | 1 | 2 | 1000 |
| 41 | 55 | 30 | 11 | 4 | 8 | 1000 |
| 42 | 55 | 30 | 11 | 1 | 2 | 1000 |
| 43 | 55 | 30 | 9 | 4 | 2 | 1000 |
| 44 | 55 | 30 | 9 | 1 | 8 | 1000 |
| 45 | 70 | 90 | 10 | 2,5 | 5 | 1000 |

Te: Temperatura de trabajo; ti: Tiempo de operación; pH: pH fijado; P: Porcentaje de peróxido de hidrógeno respecto a peso de pasta seca; PB: Porcentaje de perborato sódico respecto a peso de pasta seca; Rev; Número de revoluciones PFI

Tabla VI.3.58. Valores experimentales de las propiedades de las hojas de papel obtenidas a partir del blanqueo de las pastas de podas de olivo a la etanolamina con la mezcla de perborato sódico y peróxido de hidrógeno, refinadas a 500, 750, ,1000 revoluciones PFI (Modelo III)

| Ensayo | SR | IB | LR | ID | IE | AL |
|--------|-------|-------|---------|------|------|------|
| 1 | 40,00 | 71,69 | 4311,55 | 2,81 | 2,67 | 1,94 |
| 2 | 38,75 | 62,25 | 4231,12 | 2,94 | 2,52 | 2,07 |
| 3 | 39,00 | 66,28 | 4196,84 | 2,82 | 2,54 | 1,93 |
| 4 | 38,75 | 63,46 | 4105,84 | 2,77 | 2,45 | 2,22 |
| 5 | 39,25 | 63,45 | 4161,86 | 2,84 | 2,50 | 2,07 |
| 6 | 39,00 | 64,33 | 4060,63 | 2,97 | 2,54 | 2,25 |
| 7 | 38,25 | 60,47 | 4232,58 | 2,96 | 2,52 | 2,29 |
| 8 | 37,50 | 55,39 | 3934,40 | 2,89 | 2,45 | 1,82 |
| 9 | 40,00 | 63,92 | 4155,25 | 3,02 | 2,60 | 2,23 |
| 10 | 38,50 | 63,81 | 4277,02 | 3,04 | 2,52 | 2,28 |
| 11 | 38,50 | 62,81 | 4086,95 | 2,97 | 2,62 | 2,21 |
| 12 | 36,50 | 55,18 | 4108,14 | 2,90 | 2,47 | 2,02 |
| 13 | 38,50 | 59,99 | 4114,57 | 2,84 | 2,39 | 2,25 |
| 14 | 37,50 | 54,73 | 3880,44 | 2,97 | 2,44 | 1,88 |
| 15 | 38,50 | 54,12 | 4023,55 | 2,90 | 2,39 | 2,09 |
| 16 | 38,00 | 53,85 | 3984,96 | 2,78 | 2,39 | 2,11 |
| 17 | 38,00 | 62,86 | 4116,59 | 3,00 | 2,57 | 2,04 |
| 18 | 42,25 | 63,58 | 4394,47 | 3,48 | 2,89 | 3,42 |
| 19 | 43,00 | 57,08 | 4249,09 | 3,45 | 2,89 | 3,47 |
| 20 | 43,25 | 61,20 | 4326,10 | 3,18 | 2,88 | 3,27 |
| 21 | 43,50 | 57,52 | 4404,99 | 3,38 | 2,80 | 3,18 |
| 22 | 44,67 | 64,35 | 4457,17 | 3,50 | 2,86 | 3,30 |
| 23 | 44,00 | 61,15 | 4294,70 | 3,53 | 2,85 | 3,08 |
| 24 | 42,00 | 62,49 | 4304,25 | 3,46 | 2,97 | 3,30 |
| 25 | 42,50 | 59,69 | 4199,72 | 3,61 | 2,95 | 3,07 |
| 26 | 42,00 | 62,83 | 4491,24 | 3,61 | 2,99 | 3,33 |
| 27 | 41,00 | 58,93 | 4482,35 | 3,80 | 3,06 | 3,35 |
| 28 | 44,00 | 62,20 | 4307,65 | 3,57 | 2,87 | 3,37 |
| 29 | 49,50 | 70,13 | 4859,85 | 3,87 | 3,42 | 4,00 |
| 30 | 49,50 | 60,34 | 4648,74 | 4,06 | 3,48 | 3,93 |
| 31 | 49,50 | 64,28 | 4804,27 | 4,11 | 3,39 | 4,03 |
| 32 | 49,25 | 61,98 | 4500,49 | 4,12 | 3,28 | 3,75 |
| 33 | 49,50 | 62,01 | 4597,79 | 4,10 | 3,29 | 4,17 |
| 34 | 48,25 | 63,11 | 4576,28 | 4,16 | 3,09 | 3,70 |
| 35 | 48,00 | 59,60 | 4427,81 | 4,21 | 3,12 | 3,57 |
| 36 | 47,50 | 53,99 | 4179,00 | 4,23 | 3,08 | 3,79 |
| 37 | 47,75 | 62,67 | 4540,33 | 3,59 | 3,24 | 4,16 |
| 38 | 47,75 | 62,34 | 4276,72 | 3,57 | 3,20 | 4,24 |
| 39 | 48,25 | 61,30 | 4223,16 | 3,57 | 3,19 | 3,92 |
| 40 | 46,75 | 53,66 | 4146,07 | 3,83 | 3,14 | 3,91 |
| 41 | 47,50 | 58,47 | 4127,78 | 3,59 | 3,15 | 3,92 |
| 42 | 48,50 | 53,27 | 4095,82 | 4,26 | 3,04 | 3,95 |
| 43 | 48,75 | 52,92 | 4232,21 | 4,37 | 3,20 | 3,61 |
| 44 | 47,25 | 52,44 | 4180,28 | 4,12 | 3,15 | 4,00 |
| 45 | 46,50 | 60,90 | 4304,61 | 4,06 | 3,14 | 3,91 |

SR: Grado de refinó (°SR), IB: Blancura (%), ID: Índice de desgarro (mNm²/g), (%), LR: Longitud de ruptura (m), IE: Índice de estallido (kN/g), AL: Alargamiento (%)

Tabla VI.3.59. Valores de parámetros estadísticos para las ecuaciones que relacionan las variables dependientes de las pastas blanqueadas con las variables de operación

| Variable dependiente | Parámetros estadísticos | | | | |
|----------------------|-------------------------|--------|----------------|---------|----------------|
| | F de Snedecor | P < | T de Student > | R mult. | R ² |
| SR | 248,89 | 0,0476 | 2,0500 | 0,9911 | 0,9822 |
| IBH | 221,42 | 0,0344 | 2,2200 | 0,9961 | 0,9922 |
| LR | 24,16 | 0,0419 | 2,1100 | 0,9281 | 0,8614 |
| ID | 90,28 | 0,0484 | 2,0500 | 0,9870 | 0,9743 |
| IE | 172,06 | 0,0376 | 2,1500 | 0,9781 | 0,9566 |
| AI | 342,24 | 0,0277 | 2,2900 | 0,9857 | 0,9716 |

Tabla VI.3.60. Valores de las variables de operación en el blanqueo de pastas de olivo a la etanolamina con la mezcla de perborato sódico y peróxido de hidrógeno en una sola etapa, para obtener valores óptimos para las variables dependientes relacionadas con las pastas blanqueadas (Modelo III).

| Variable dependiente | Valor óptimo de la variable dependiente (máximo o mínimo*) | Valores normalizados de las variables independientes para obtener valores óptimos de las variables dependientes | | | | | |
|----------------------|--|---|-------|-------|----|----|------|
| | | Te | ti | pH | P | PB | Rev |
| SR* | 35,62 | -1 | 1 | -0,08 | -1 | -1 | -1 |
| IBH | 71,76 | 1 | 0,80 | 1 | 1 | 1 | -1 |
| LR | 4821,20 | 1 | 1 | 1 | 1 | -1 | 0,59 |
| ID | 4,50 | 1 | -0,29 | -1 | 1 | -1 | 1 |
| IE | 3,35 | 1 | 0,56 | | 1 | | 1 |
| AI | 4,03 | | | 1 | | -1 | 1 |

Tabla VI.3.61. Valores de las variaciones máximas de las variables dependientes al cambiar una variable de operación manteniendo los restantes en sus valores óptimos, expresados como porcentaje de desviación respecto al óptimo

| Variable dependiente | Valores normalizados de las variables independientes para obtener las desviaciones máxima de las variables dependientes respecto al óptimo, al variar una variable de operación manteniendo las restantes en sus valores óptimos | | | | | |
|----------------------|--|-------|-------|-------|-------|--------|
| | Te | ti | pH | P | PB | Rev |
| SR | 3,34% | 1,32% | 5,82% | 3,22% | 3,76% | 27,33% |
| IBH | 6,86% | 8,20% | 6,69% | 3,80% | 3,61% | 2,06% |
| LR | 5,95% | 3,15% | 2,09% | 3,84% | 2,83% | 9,21% |
| ID | 3,59% | 9,32% | 4,65% | 0,62% | 5,03% | 31,51% |
| IE | 2,11% | 3,91% | 0,00% | 1,79% | 0,00% | 21,11% |
| AI | 0,00% | 0,00% | 2,94% | 0,00% | 2,92% | 47,97% |

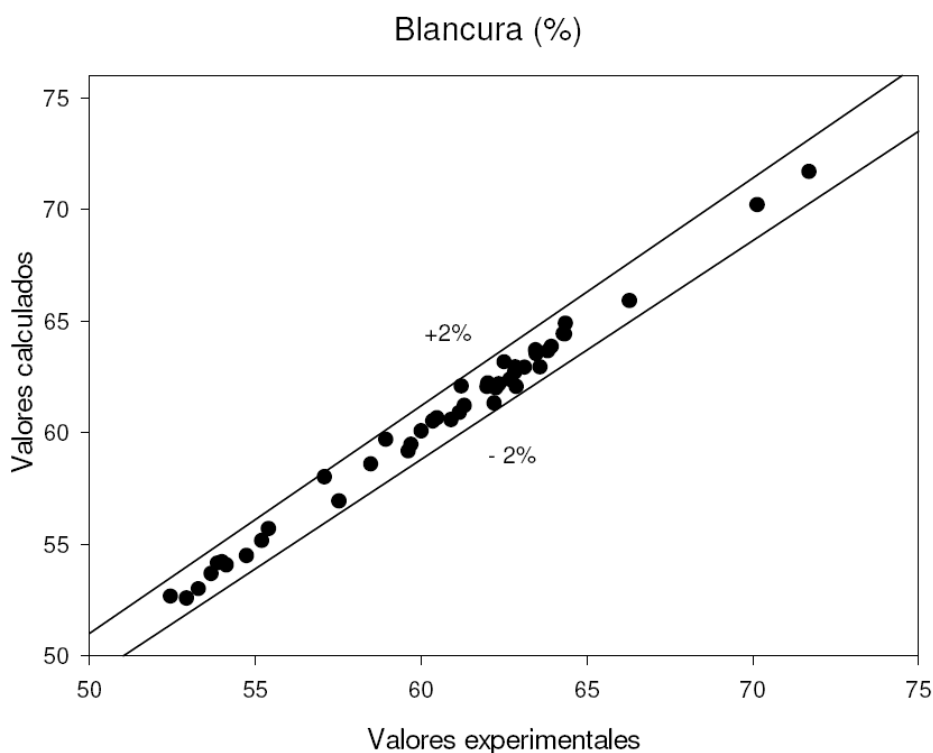


Figura VI.3.141. Blancura de las pastas de olivo blanqueadas con la mezcla de perborato sódico y peróxido de hidrógeno un una sola etapa calculados mediante la ecuación 6.122 frente a los valores experimentales

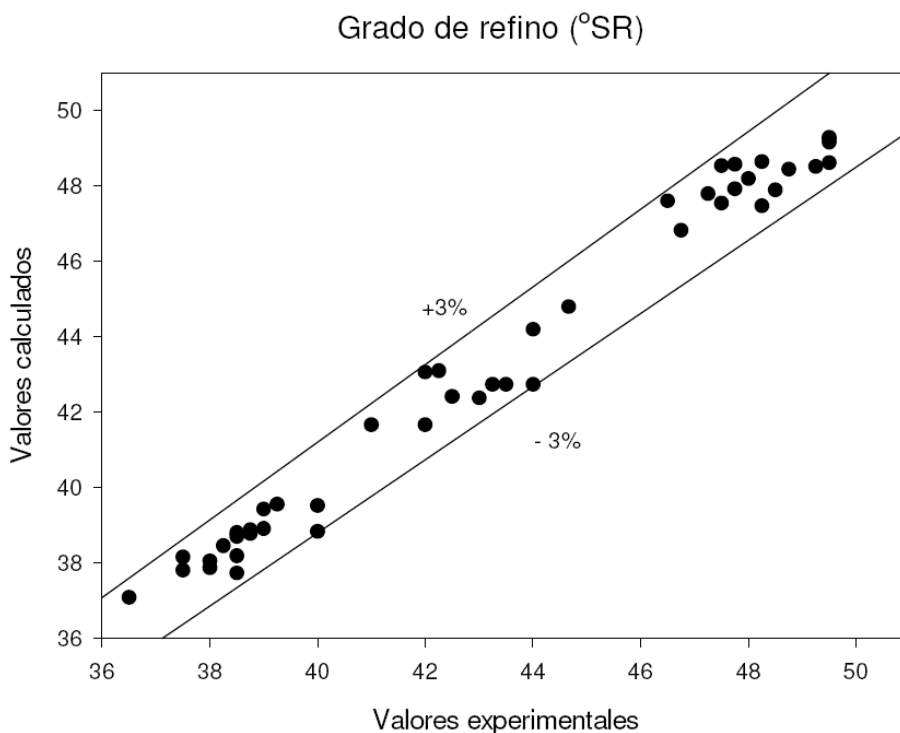


Figura VI.3.142. Grado de refino de las pastas de olivo blanqueadas con la mezcla de perborato sódico y peróxido de hidrógeno un una sola etapa calculados mediante la ecuación 6.121., frente a los valores experimentales

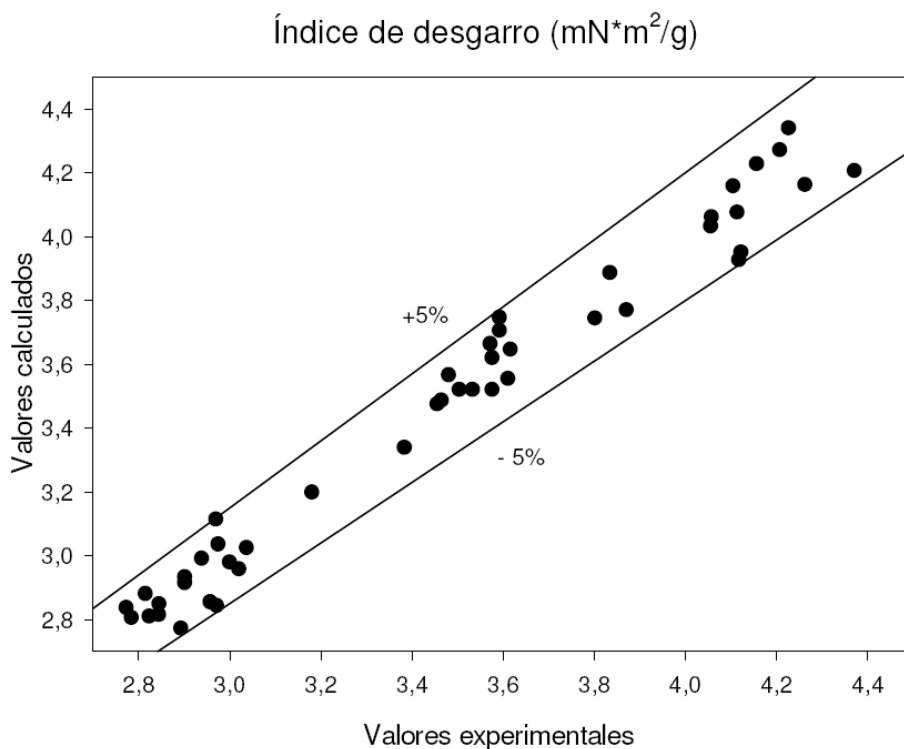


Figura VI.3.143 Índice de desgarrar de las pastas de olivo blanqueadas con la mezcla de perborato sódico y peróxido de hidrógeno un una sola etapa calculados mediante la ecuación 6.124., frente a los valores experimentales

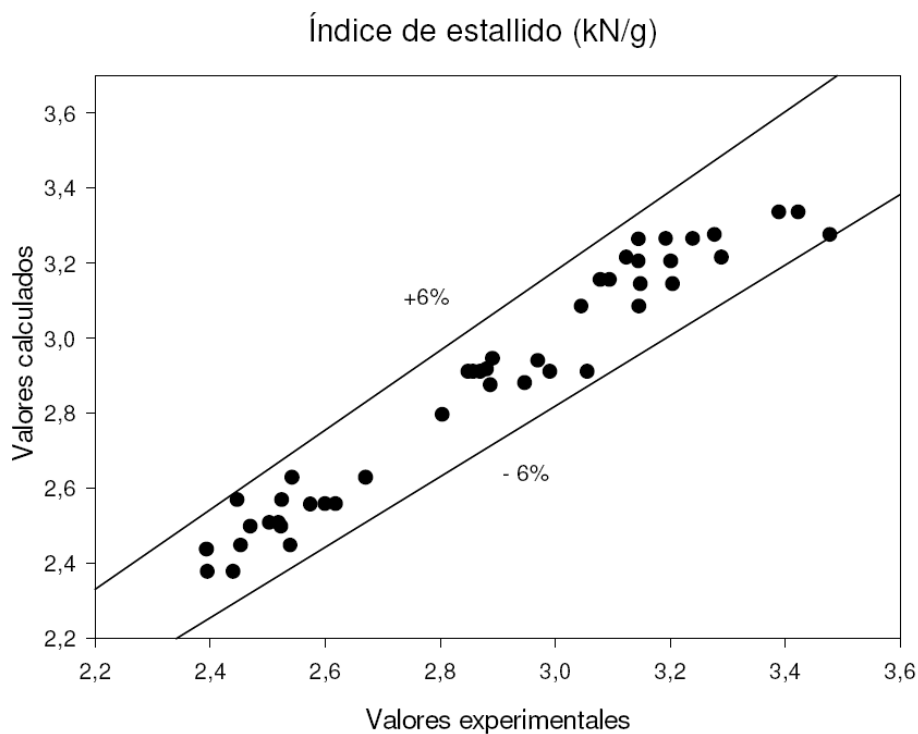


Figura VI.3.144. Índice de estallido de las pastas de olivo blanqueadas con la mezcla de perborato sódico y peróxido de hidrógeno un una sola etapa calculados mediante la ecuación 6.125., frente a los valores experimentales

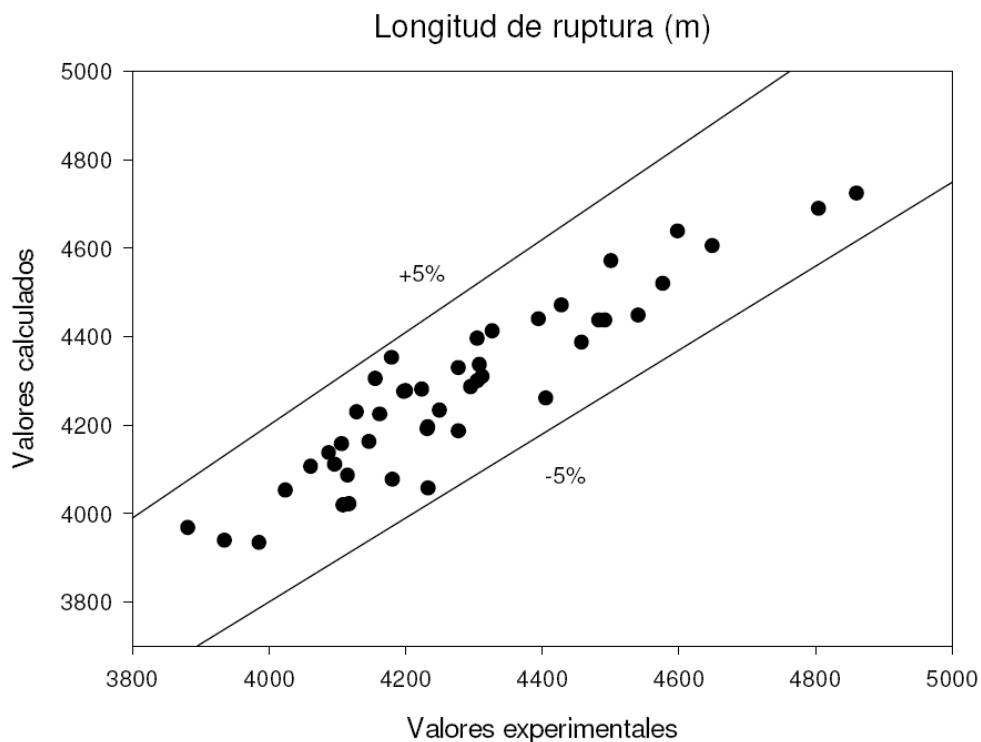


Figura VI.3.145. Longitud de ruptura de las pastas de olivo blanqueadas con la mezcla de perborato sódico y peróxido de hidrógeno un una sola etapa calculados mediante la ecuación 6.123., frente a los valores experimentales

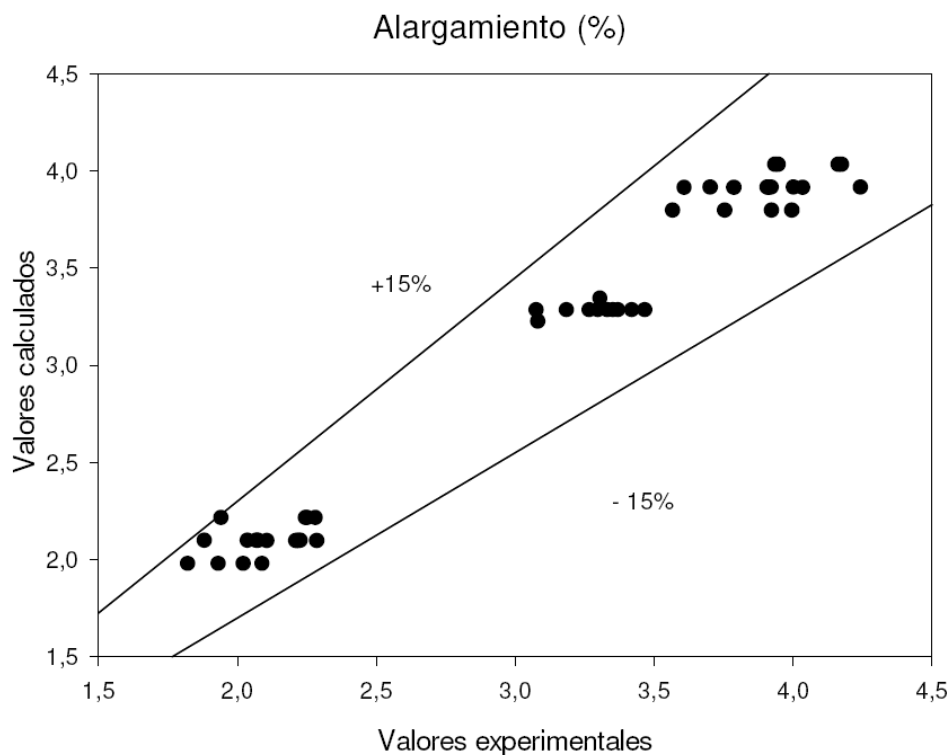


Figura VI.3.146. Alargamiento de las pastas de olivo blanqueadas con la mezcla de perborato sódico y peróxido de hidrógeno un una sola etapa calculados mediante la ecuación 6.126., frente a los valores experimentales

$T_e = -1$; $t_i = 1$; $P = -1$; $PB = -1$

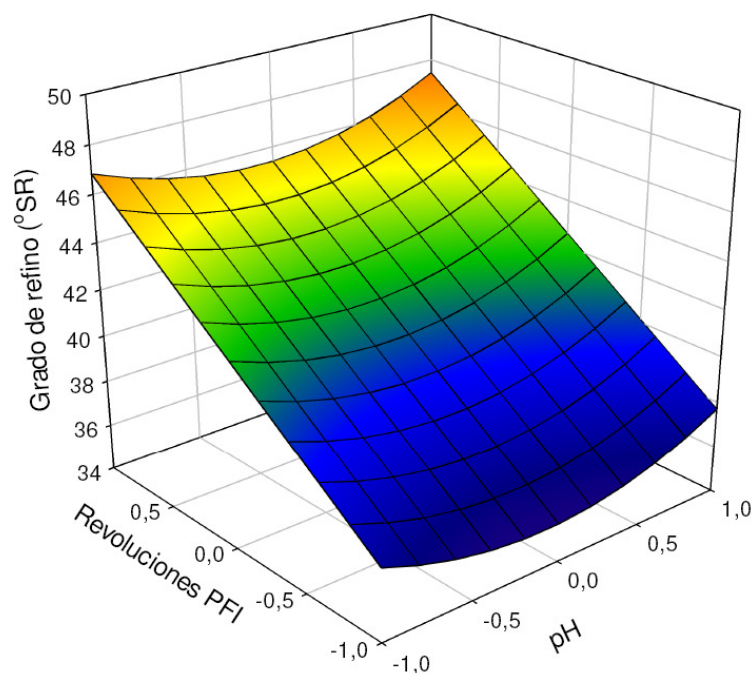


Figura VI.3.147. Variación del grado de refino de las pastas de olivo blanqueadas con la mezcla de perborato sódico y peróxido de hidrógeno en una sola etapa, con el número de las revoluciones PFI y el pH de la operación, manteniendo otras variables independientes en sus valores óptimos

$pH = 1$; $P = 1$; $PB = 1$, $rev = -1$

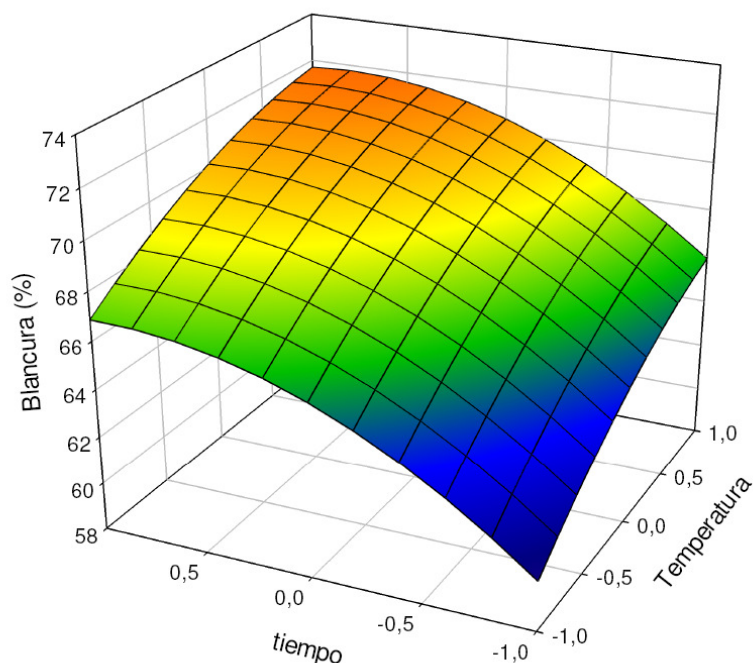


Figura VI.3.148. Variación de la blancura de las pastas de olivo blanqueadas con la mezcla de perborato sódico y peróxido de hidrógeno en una sola etapa, con el tiempo y la temperatura de la operación, manteniendo otras variables independientes en sus valores óptimos

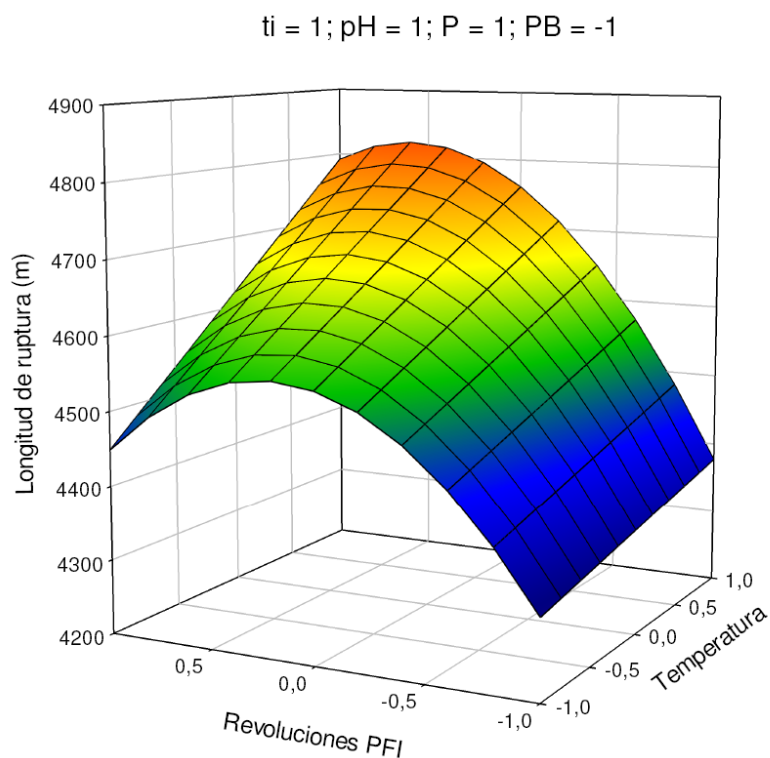


Figura VI.3.149. Variación de la longitud de ruptura de las hojas de papel obtenidas a partir de pastas de olivo blanqueadas con la mezcla de perborato sódico y peróxido de hidrógeno en una sola etapa, con revoluciones PFI y la temperatura de la operación, manteniendo otras variables independientes en sus valores óptimos

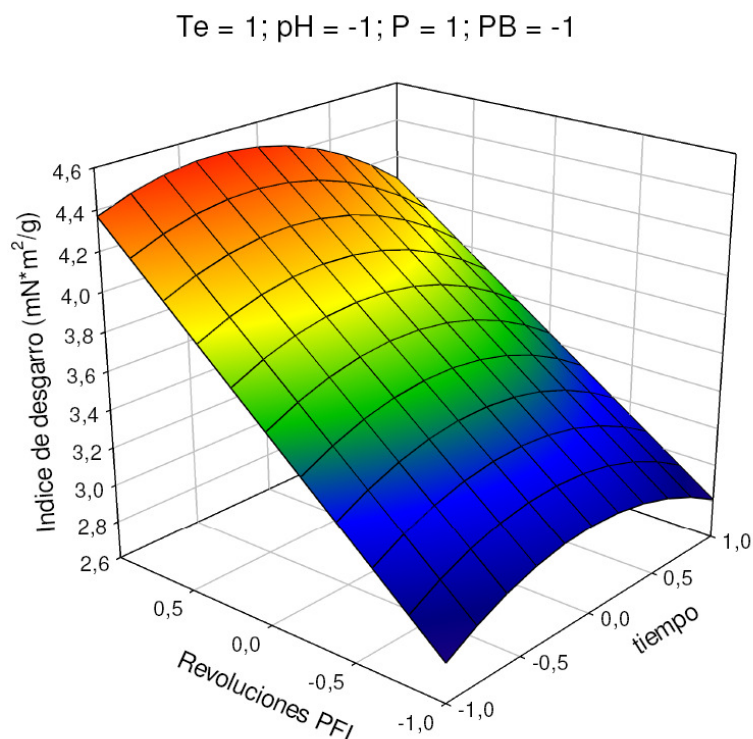


Figura VI.3.150. Variación del índice de desgarrar de las hojas de papel obtenidas a partir de pastas de olivo blanqueadas con la mezcla de perborato sódico y peróxido de hidrógeno en una sola etapa, con revoluciones PFI y el tiempo de la operación, manteniendo otras variables independientes en sus valores óptimos

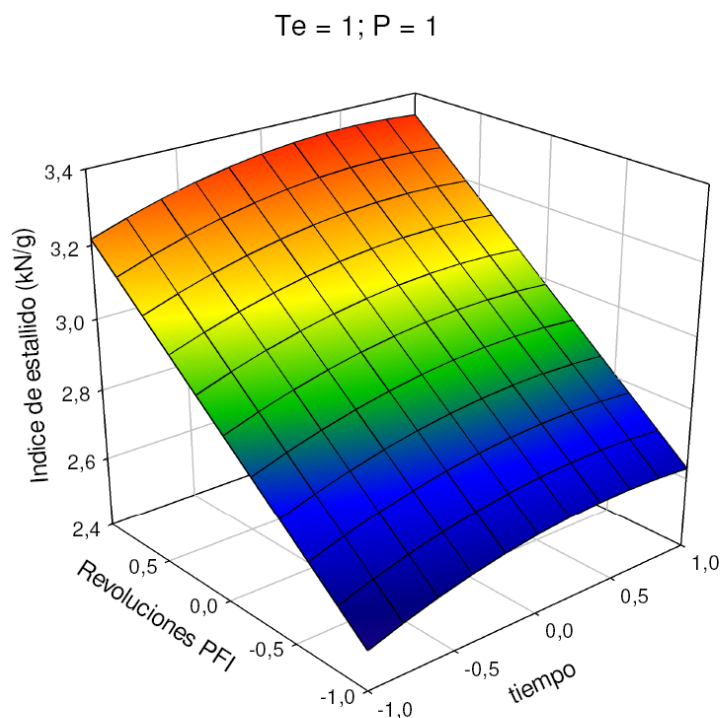


Figura VI.3.151. Variación del índice de estallido de las hojas de papel obtenidas a partir de pastas de olivo blanqueadas con la mezcla de perborato sódico y peróxido de hidrógeno en una sola etapa, con el número de las revoluciones PFI y el tiempo de operación, manteniendo otras variables independientes en sus valores óptimos

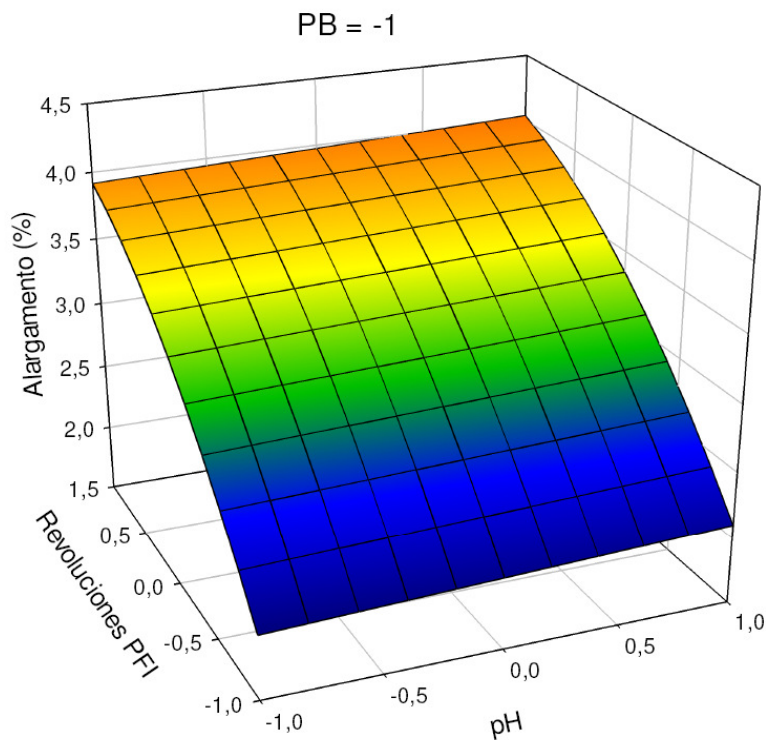


Figura VI.3.152. Variación del alargamiento de las hojas de papel obtenidas a partir de pastas de olivo blanqueadas con la mezcla de perborato sódico y peróxido de hidrógeno en una sola etapa, con el número de las revoluciones PFI y el pH de la operación, manteniendo otras variables independientes en sus valores óptimos

VI. 3.2.2.4.1. Condiciones de operación más favorables

De modo similar que en los apartados anteriores, atendiendo a la conjunción de la tabla VI.3.60. y VI.3.61., y de las distintas figuras (similares a las VI.3.147 a VI.3.152.), se pueden proponer varias alternativas para los valores de las variables de operación, de manera que se obtengan pastas y hojas de papel con características no muy alejadas de sus valores óptimos, y al mismo tiempo se reduzca el consumo de energía, reactivos y capital inmovilizado para las instalaciones industriales, al operar con valores de temperatura, tiempo, pH y concentraciones de peróxido de hidrógeno y ácido peracético menores que los máximos considerados:

- D)** Valores de la temperatura altos (1), del tiempo medio altos (0,47), del pH altos (1), de la concentración de peróxido medio altos (1), de la de concentración de perborato altos (1), y del número de revoluciones PFI altos (1)
- E)** Valores de la temperatura medio altos (0,63), del tiempo altos (0,82), del pH altos (0,97), de la concentración de peróxido altos (1), de la de concentración de perborato altos (1), y del número de revoluciones PFI bajos (-1)

Al simular, con los supuestos arriba señalados, el proceso de blanqueo mediante la aplicación de las ecuaciones 6.137. a 6.142., vinculados a cada caso considerado, se encuentran los valores correspondientes de las variables dependientes relacionadas con las pastas y con las hojas de papel obtenidas de ellas, que se presentan en la tabla VI.3.62. En dicha tabla también se encuentran las desviaciones porcentuales de las variables dependientes respecto a sus valores óptimos.

De acuerdo con la tabla VI.3.62, se puede observar que trabajar bajo las condiciones anteriores supone:

CASO A: Buenos resultados de los valores de resistencia de las hojas que difieren menos de un 10% de sus valores óptimos. Se obtiene el valor óptimo del índice de estallido (3,35 kN/g). El valor de la longitud de ruptura (4684,32 m) y del alargamiento (3,92%), se desvía en menos de un 3% de su valor óptimo, en ambos casos. El valor de la blancura (70,08%), se desvía en un 2,5% de sus valores óptimos correspondientes. Se obtiene las pastas con un mayor grado de refino (49,14°SR), que sin embargo pueden procederse a elaboración de las hojas de papel. Al reducir el tiempo del proceso (117, 99 min), este modo de operar repercute favorablemente sobre los costes del proceso, proporcionando las pastas con un elevado nivel de blancura y buenas propiedades de resistencia de las hojas de papel.

CASO B: Se obtiene pasta con un valor de grado de refino (39,18°SR) que se desvía en menos de un 10% de su valor óptimo. Se obtiene el valor de grado de blancura (71,22%), próximo a su óptimo. Sin embargo, comparándolo con el supuesto anterior, se obtiene las pastas que proporcionan peores resultados de resistencia de las hojas. He de señalar que este modo de

operación repercute favorablemente sobre los costes del proceso, puesto que se reduce la temperatura (79,8 °C) el tiempo de operación (130,9 min.) y la intensidad de refinado (500 revoluciones PFI).

Tabla VI.3.22. Valores de las variables dependientes consideradas en el blanqueo de las pastas y sus desviaciones respecto a los valores óptimos, al operar bajo las condiciones de operación que se especifican (Modelo III)

| Variable dependiente | | Valor de la variable dependiente y desviación respecto a su valor óptimo | |
|----------------------|------------|--|---------|
| | | Caso a | Caso b |
| SR | Valor | 49,14 | 39,18 |
| | Desviación | 37,95 | 10,00 |
| IB | Valor | 70,08 | 71,22 |
| | Desviación | 2,35 | 0,75 |
| LR | Valor | 4684,32 | 4281,96 |
| | Desviación | 2,84 | 11,18 |
| ID | Valor | 4,05 | 2,96 |
| | Desviación | 10,00 | 34,16 |
| IE | Valor | 3,35 | 2,62 |
| | Desviación | 0,01 | 21,62 |
| AI | Valor | 3,92 | 2,21 |
| | Desviación | 2,92 | 45,09 |

Caso a: temperatura =85°C; tiempo = 117,99 min.; pH = 11; concentración de peróxido = 4%; concentración de perborato= 8%, refino = 1000 revoluciones PFI

Caso b: temperatura,= 79,38°C; tiempo = 138,99min.; pH = 10,97; concentración de peróxido = 4%; concentración de perborato = 8%, refino = 500 revoluciones PFI

VI.3.2.2.5. Propiedades de las pastas y de hojas de papel refinadas a 0, 500, 750, 1000 revoluciones PFI (Modelo IV)

Los valores considerados para las variables independientes de operación elegidas (temperatura, tiempo de proceso, pH, concentración de peróxido de hidrógeno, perborato sódico y número de revoluciones PFI), para los ochenta y dos experimentos que requiere el diseño factorial de experimentos seguido, junto con sus correspondientes valores normalizados, se presentan en la tabla VI.3.63. Como se puede observar en esta tabla, el número de revoluciones PFI aplicado (0, 500, 750, 1000 PFI), corresponde al cuatro valores normalizados (-1; 0; 0,5; 1), respectivamente.

Los resultados obtenidos para las variables que caracterizan a las pastas celulósicas y a las hojas de papel obtenidas a partir de ellas (grado de refino, índice de blancura, índice de desgarro, índice de estallido, alargamiento, longitud de ruptura) corresponden a los resultados experimentales presentados en los apartados precedentes (VI.3.2.2.1., VI.3.2.2.2., VI.3.2.2.3., y VI.3.2.2.4.) .

La selección de los términos estadísticamente significativos del modelo polinómico utilizado se desarrolla con el criterio de poseer un valor de F (de Snedecor) mayor de 4 y un nivel significación “p” asociado al t-Student, considerando que los intervalos de confianza al 95% para los coeficientes de cada variable o parámetro constante de los modelos, no incluyan al cero. Para evitar la colinearidad entre variables independientes de los modelos de diseño utilizados el valor de tolerancia es mayor de 0,001.

Tabla VI.3.63. Valores de las variables de operación y sus correspondientes valores normalizados (**Modelo IV**)

| Valores normalizados | Variables de operación | | | | | |
|----------------------|------------------------|----------|----|-------|--------|-----------|
| | Te (°C) | ti (min) | pH | P (%) | PB (%) | Rev (PFI) |
| 1 | 85 | 150 | 11 | 4 | 8 | 1000 |
| 0 | 70 | 90 | 10 | 2,5 | 5 | 500 |
| -1 | 55 | 30 | 9 | 1 | 2 | 0 |
| 0,5 | | | | | | 750 |

Actuando de modo similar que en los apartados anteriores, se obtiene las siguientes ecuaciones relacionadas con las propiedades de las pastas y de hojas de papel resultantes:

$$\text{SR} = 37.3867 + 0.3194X_{Te} + 0.3056X_{ti} + 0.2855X_{pH} + 14.5302X_{rev} + 0.9544X_{pH}^2 - 4.7528X_{rev}^2 - 0.2760X_P X_{PB} \quad 6.127.$$

$$61.8439 + 2.5702X_{Te} + 2.5976X_{ti} + 1.9744X_{pH} + 1.8557X_P + 1.6720X_{PB} - 1.1650X_{rev} - 0.7319X_{Te}^2 - 1.8990X_{ti}^2 + 1.5815X_{pH}^2 - 0.2404X_{Te}X_{ti} + 0.1592X_{Te}X_P - 0.1592X_{Te}X_{PB} \quad 6.128.$$

$$\text{IBH} = 0.2492X_{ti}X_{pH} + 0.6000X_{ti}X_P + 0.1914X_{ti}X_{PB} + 0.3346X_{pH}X_{PB} - 0.7321X_P X_{PB} \quad 6.129.$$

$$\text{LR} = 4.040.7930 + 81.2706X_{Te} + 90.0409X_{ti} + 52.1780X_{pH} + 59.9858X_P + 1.248.3860X_{rev} + 82.2661X_{PB}^2 - 989.8892X_{rev}^2 + 31.6121X_{Te}X_P + 60.8554X_{Te}X_{rev} + 37.9301X_{ti}X_{pH} - 35.5556X_{ti}X_{PB} \quad 6.130.$$

$$\text{ID} = 2.9244 + 0.0321X_{Te} + 1.3596X_{rev} - 0.1136X_{ti}^2 + 0.1042X_{PB}^2 - 0.2908X_{rev}^2 + 0.0537X_{Te}X_{rev} - 0.1104X_{ti}X_{rev} - 0.0387X_{pH}X_P - 0.0463X_{pH}X_{rev} - 0.0545X_P X_{rev} - 0.0718X_{PB}X_{rev} \quad 6.131.$$

$$\text{IE} = 2.4945 + 0.0360X_{Te} + 0.0541X_{ti} + 0.0186X_{pH} + 0.0331X_P + 1.0298X_{rev} - 0.0960X_{ti}^2 + 0.1124X_{PB}^2 - 0.3322X_{rev}^2 \quad 6.132.$$

$$\text{AI} = 2.2799 + 0.0546X_{pH} + 1.5532X_{rev} - 0.1453X_{ti}^2 + 0.2653X_{rev}^2 \quad 6.132.$$

Donde SR representa el grado de refino ($^{\circ}\text{SR}$), IB la blancura (%), ID el índice de desgarrado (mNm^2/g), LR la longitud de ruptura (m), IE el índice de estallido (kN/g), AL el alargamiento (%), X_{Te} la temperatura normalizada, X_{ti} el tiempo de proceso normalizado, X_{pH} el pH normalizado, X_P la concentración de peróxido de hidrógeno normalizada, y X_{PB} la concentración de perborato sódico normalizada.

En la tabla VI.3.64., se presentan los valores de F de Snedecor, los mayores de p, los menores de t de Student, r múltiple, r cuadrado y t - tolerancia para las ecuaciones anteriores.

Los valores estimados mediante las ecuaciones anteriores, en la mayoría de los casos, reproducen los resultados experimentales de las distintas variables dependientes consideradas para las pastas y para las hojas de papel, con errores menores del 2% para la blancura, del 10% para el grado de refino, el alargamiento, el índice de desgarrado, la longitud de ruptura, y del 15% para el alargamiento. Estos resultados se puede observar en las figuras VI.3.153.-VI.3.158.

De forma semejante a los estudios anteriormente analizados, en la tabla VI.3.65., se determina los valores óptimos y los correspondientes valores requeridos para las variables independientes, encontrados al utilizar la programación no lineal múltiple, mediante el método de More y Toraldo, señalado en los apartados precedentes.

En la tabla VI.3.66., se muestran los valores de los porcentajes de desviaciones máximas respecto a sus valores óptimos calculados para las variables dependientes consideradas. De este modo se puede determinar qué variables independientes influyen en mayor o menor medida sobre las variables dependientes consideradas.

De la observación de la tabla anterior y de las figuras VI.3.159. a VI. 3.164., podemos deducir, que el número de revoluciones PFI aplicados es la variable que repercute en mayor medida sobre los valores de grado de refino (169,14%), índice de desgarrado (73,02%), alargamiento (74,80%), índice de estallido (60,58%) y longitud de ruptura (55,25%).

Asimismo podemos observar que el tiempo de operación emprende un papel importante sobre los valores de alargamiento (3,50%), longitud de ruptura (6,61%), índice de desgarró (5,77%), y el índice de estallido (4,64%). El valor de la blancura es sensible a las variaciones del tiempo (8,11%), de la temperatura (6,99%), y del pH (6,50%) del proceso de blanqueo. Estos resultados se puede observar en las figuras VI.3.159. a VI.3.164.

De forma más detallada, para obtener el mínimo grado de refinó (17,18°SR), conviene operar con los valores medio bajos (-0,15) del pH y bajos (-1) de otras variables de operación. En la figura VI.3.159, se puede estimar la variación del grado de refinó, a medida que aumenta la intensidad del refinado de las pastas y cambia el pH de la operación. Para obtener los valores óptimos de blancura (72,80%), he de aplicar condiciones más energéticas, manteniendo el elevado (0,76) tiempo de proceso y los altos valores (1) de otras variables, excluyendo al refinado de las pastas, que en este caso debe ser mínimo (-1). De forma similar que en los modelos precedentes, el tiempo y la temperatura son las variable del proceso que en la mayor medida repercuten sobre la variación del valor de esta variable dependiente, tal y como se puede observar en la figura VI.3.160.

En cuanto a las propiedades de resistencia de hojas de papel obtenidas, de acuerdo con la tabla VI.3.65 y con las ecuaciones 6.129. a 6.132, para obtener el valor óptimo de la longitud de ruptura (4944,54 m), y del índice de estallido (3,40 kN/g) conviene operar con los valores altos (1) de temperatura, de concentración de peróxido, y del pH, y bajos (-1) de la concentración de perborato. Además, para el caso de la longitud de ruptura el tiempo de operación debe estar comprendido en sus valores altos (1), mientras que, para el índice de estallido en los valores medios (0,28). Como se puede observar en la tabla VI.3.65 y en las figuras VI.3.161. a VI.3.163., la variación del valor de las variables analizadas está marcada por la intensidad de refinado de las pastas, que debe ser alto (1) para el índice de estallido y elevado para la longitud de ruptura (0,66).

El valor óptimo de índice de desgarró (4,34 mNm²/g), se obtiene realizando el proceso de blanqueo en la temperatura medio baja (-0,49), concentración de perborato baja (-1) y altos (1) valores de las otras variables de operación. El máximo alargamiento (4,15%), se obtiene operando con los valores medios del tiempo (0) y altos (1) del pH y del número de revoluciones PFI. De acuerdo con la ecuación 6.132., los valores de la temperatura, de la concentración de peróxido y de perborato, no influyen sobre el valor de esta variable dependiente. El cambio del valor alargamiento de las hojas de papel elaboradas en función del aumento de la intensidad del refinado y de la variación del tiempo de operación, se puede estimar observando la figura VI.3.164.

Tabla VI.3.64. Valores de parámetros estadísticos para las ecuaciones que relacionan las variables dependientes de las pastas blanqueadas con las variables de operación

| Variable dependiente | Parámetros estadísticos | | | | | |
|----------------------|-------------------------|--------|----------------|---------|---------|--------------|
| | F de Snedecor | P < | T de Student > | R mult. | R mult. | Tolerancia < |
| SR | 1906,17 | 0,0396 | 2,1000 | 0,9972 | 0,9945 | 1 |
| IB | 319,15 | 0,0423 | 2,0700 | 0,9937 | 0,9874 | 1 |
| LR | 855,27 | 0,0432 | 2,0600 | 0,9963 | 0,9926 | 1 |
| ID | 807,56 | 0,0244 | 2,3000 | 0,9961 | 0,9922 | 1 |
| IE | 1870,52 | 0,0288 | 2,2300 | 0,9976 | 0,9951 | 1 |
| AI | 941,22 | 0,0204 | 2,3700 | 0,9899 | 0,9800 | 1 |

Tabla VI.3.65. Valores de las variables de operación en el blanqueo de pastas de olivo a la etanolamina con la mezcla de perborato sódico y peróxido de hidrógeno en una sola etapa, para obtener valores óptimos para las variables dependientes relacionadas con las pastas blanqueadas (Modelo IV).

| Variable dependiente | Valor óptimo de la variable dependiente (máximo o mínimo*) | Valores normalizados de las variables independientes para obtener valores óptimos de las variables dependientes | | | | | |
|----------------------|--|---|-------|-------|----|----|------|
| | | Te | ti | pH | P | PB | Rev |
| SR* | 17,18 | -1 | -1 | -0,15 | -1 | -1 | -1 |
| IB | 72,80 | 1 | 0,76 | 1 | 1 | 1 | -1 |
| LR | 4944,54 | 1 | 1 | 1 | 1 | -1 | 0,66 |
| ID | 4,34 | 1 | -0,49 | -1 | -1 | -1 | 1 |
| IE | 3,40 | 1 | 0,28 | 1 | 1 | -1 | 1 |
| AI | 4,15 | | 0 | 1 | | | 1 |

Tabla VI.3.66. Valores de las variaciones máximas de las variables dependientes al cambiar una variable de operación manteniendo los restantes en sus valores óptimos, expresados como porcentaje de desviación respecto al óptimo

| Variable dependiente | Valores normalizados de las variables independientes para obtener las desviaciones máxima de las variables dependientes respecto al óptimo, al variar una variable de operación manteniendo las restantes en sus valores óptimos | | | | | |
|----------------------|--|-------|-------|-------|-------|---------|
| | Te | ti | pH | P | PB | Rev |
| SR | 3,72% | 3,56% | 7,34% | 3,21% | 3,21% | 169,14% |
| IB | 6,99% | 8,11% | 6,50% | 3,52% | 3,50% | 3,20% |
| LR | 6,19% | 6,61% | 2,11% | 3,71% | 1,66% | 55,25% |
| ID | 3,95% | 5,77% | 0,35% | 0,73% | 4,34% | 73,02% |
| IE | 2,12% | 4,64% | 1,09% | 1,95% | 3,31% | 60,58% |
| AI | 0,00% | 3,50% | 2,63% | 0,00% | 0,00% | 74,80% |

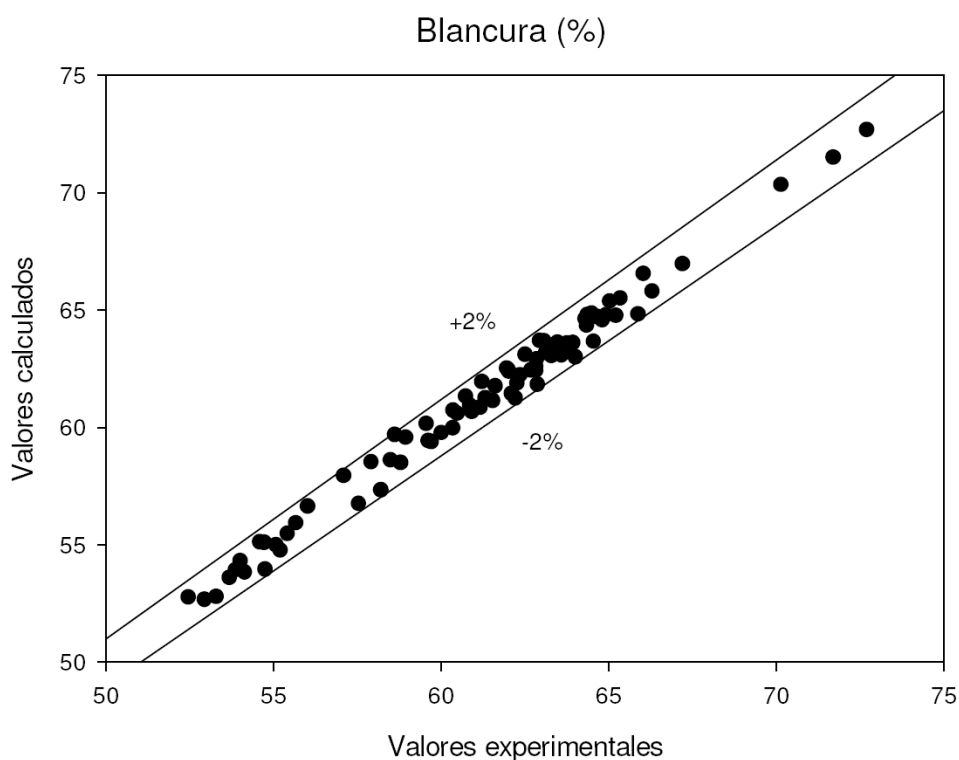


Figura VI.3.153. Blancura de las pastas de olivo blanqueadas con la mezcla de perborato sódico y peróxido de hidrógeno un una sola etapa calculados mediante la ecuación 6.128., frente a los valores experimentales

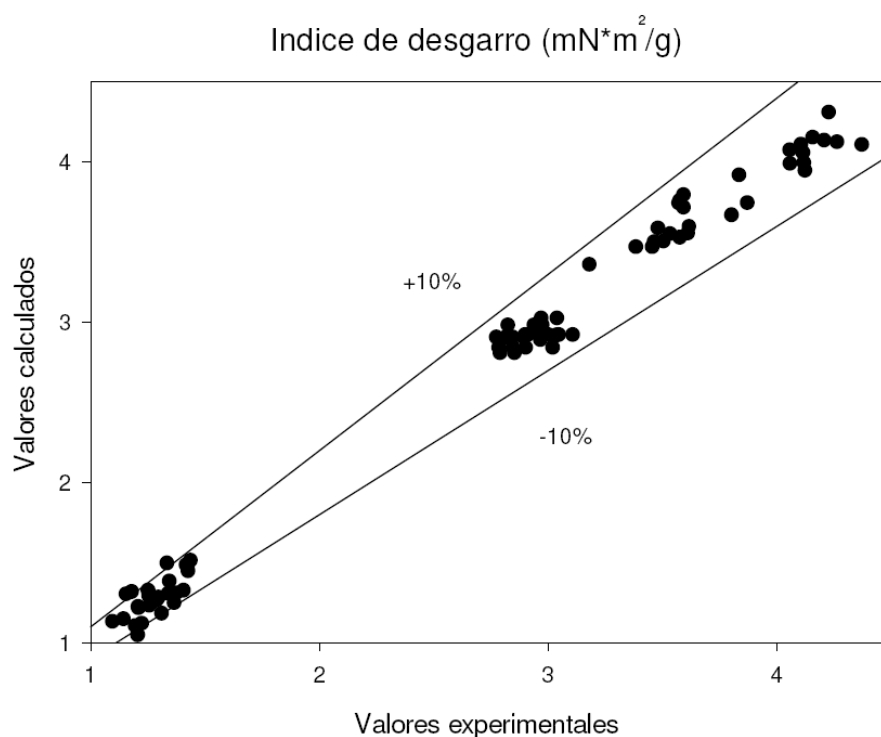


Figura VI.3.154. Índice de desgarro de las pastas de olivo blanqueadas con la mezcla de perborato sódico y peróxido de hidrógeno un una sola etapa calculados mediante la ecuación 6.130., frente a los valores experimentales

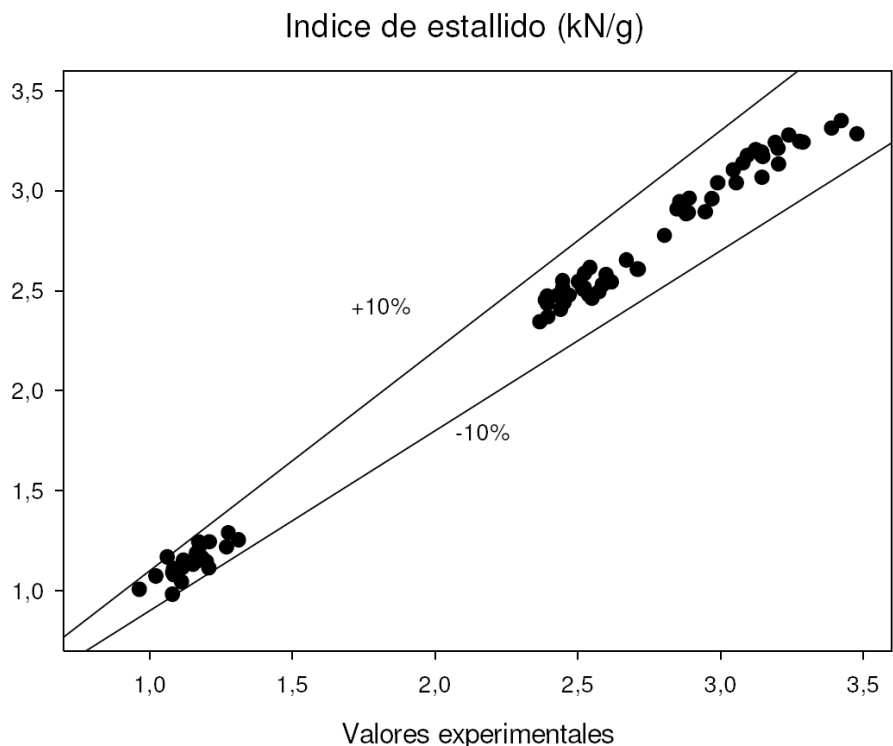


Figura VI.3.155. Índice de estallido de las pastas de olivo blanqueadas con la mezcla de perborato sódico y peróxido de hidrógeno un una sola etapa calculados mediante la ecuación 6.131., frente a los valores experimentales

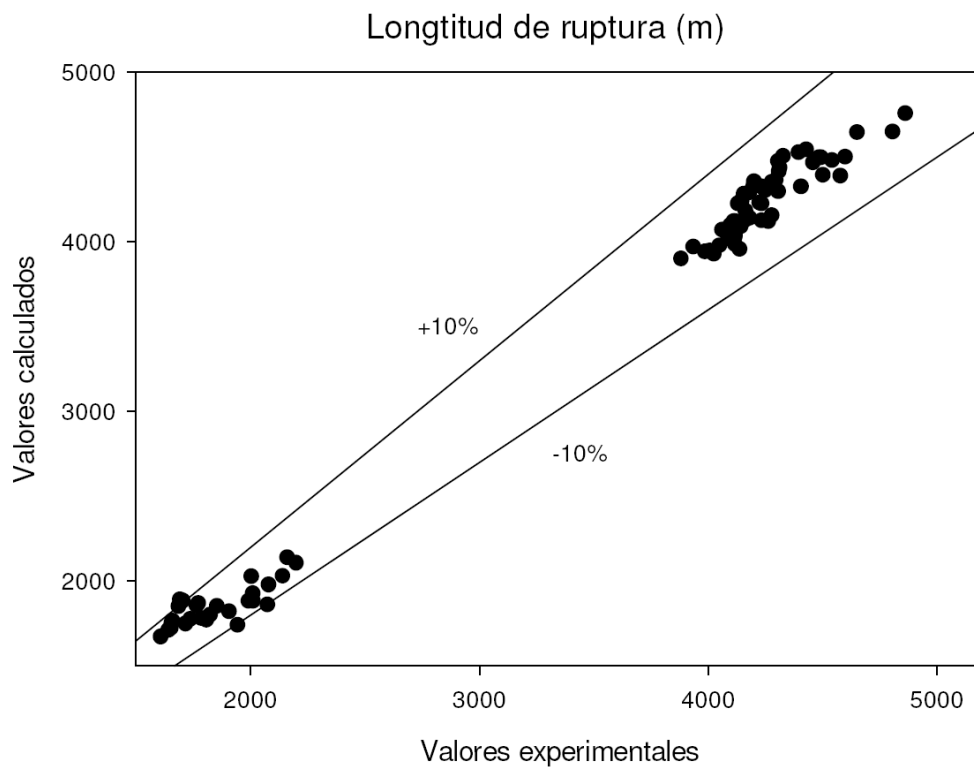


Figura VI.3.156. Longitud de ruptura de las pastas de olivo blanqueadas con la mezcla de perborato sódico y peróxido de hidrógeno un una sola etapa calculados mediante la ecuación 6.129., frente a los valores experimentales

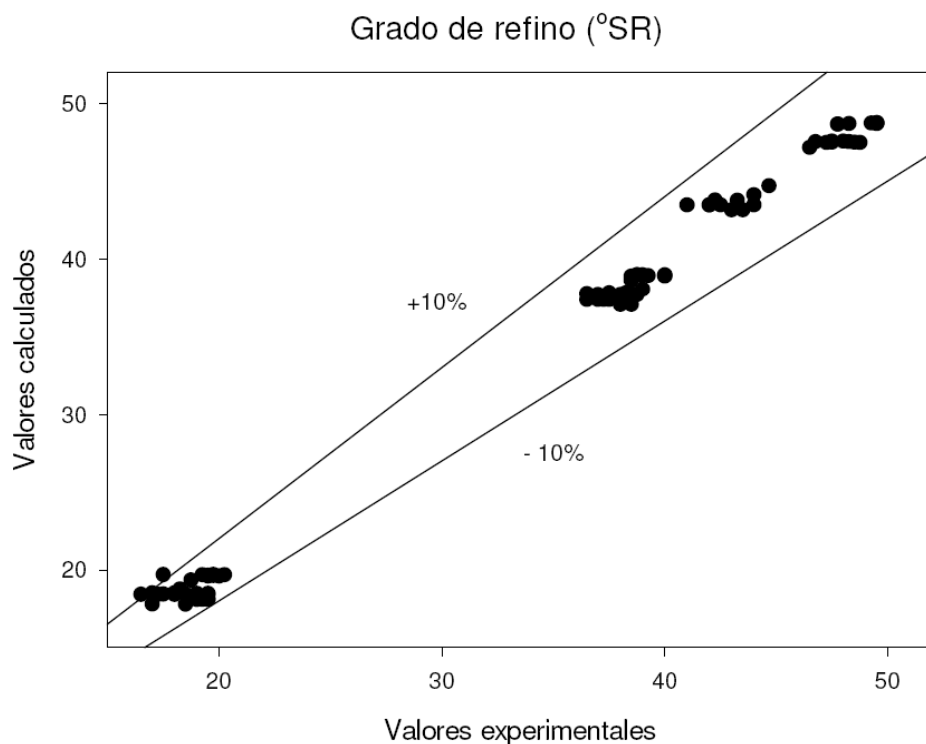


Figura VI.3.157. Grado de refino de las pastas de olivo blanqueadas con la mezcla de perborato sódico y peróxido de hidrógeno un una sola etapa calculados mediante la ecuación 6.127., frente a los valores experimentales

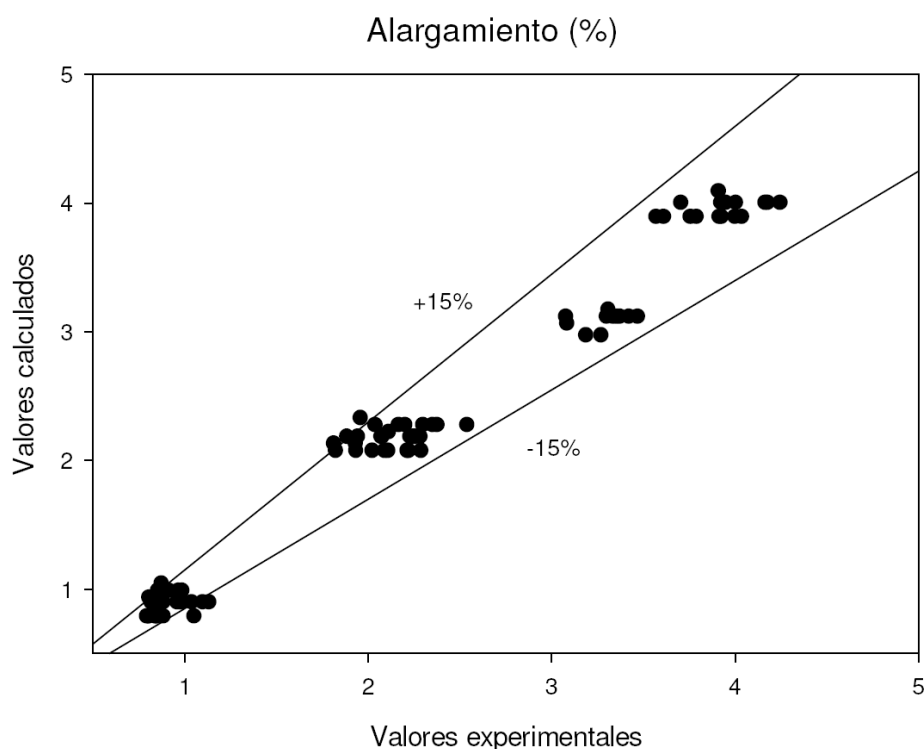


Figura VI.3.158. Alargamiento de las pastas de olivo blanqueadas con la mezcla de perborato sódico y peróxido de hidrógeno un una sola etapa calculados mediante la ecuación 6.132., frente a los valores experimentales

Te = -1; ti = -1; P = -1; PB = -1

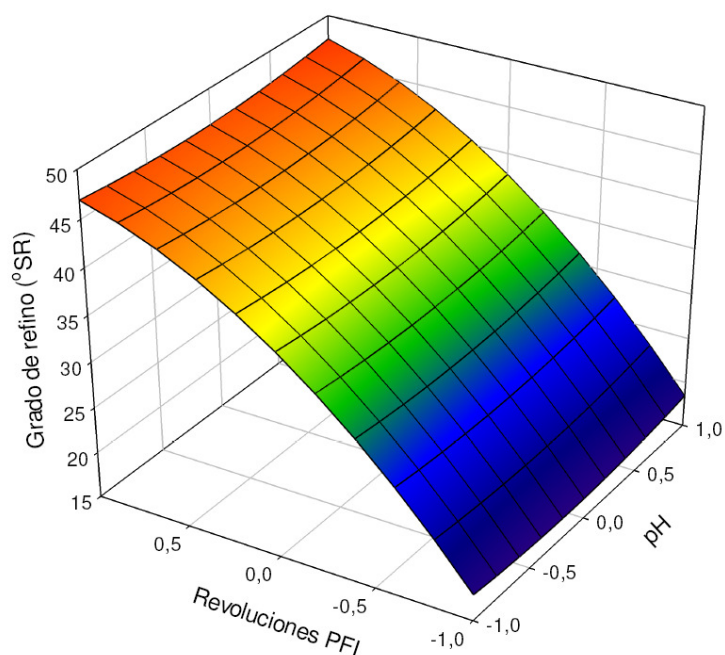


Figura VI.3.159. Variación del grado de refino de las pastas de olivo blanqueadas con la mezcla de perborato sódico y peróxido de hidrógeno en una sola etapa, con el número de revoluciones PFI y el pH, manteniendo otras variables independientes en sus valores óptimos (Modelo IV)

pH = 1; P = 1; PB = 1; rev = -1

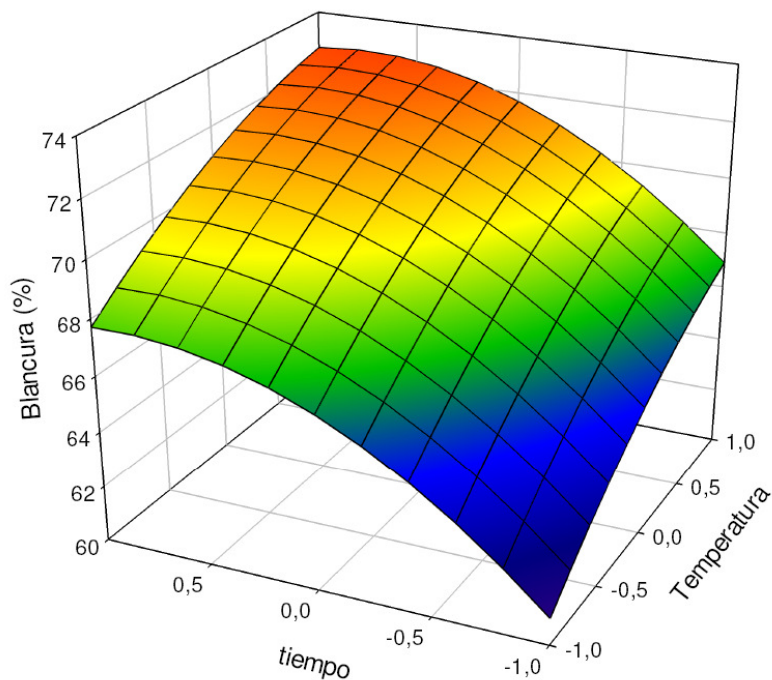


Figura VI.3.160. Variación de blancura de las pastas de olivo blanqueadas con la mezcla de perborato sódico y peróxido de hidrógeno en una sola etapa, con el tiempo y la temperatura, manteniendo otras variables independientes en sus valores óptimos (Modelo IV)

Te = 1; pH = -1; P = -1; PB = -0,22

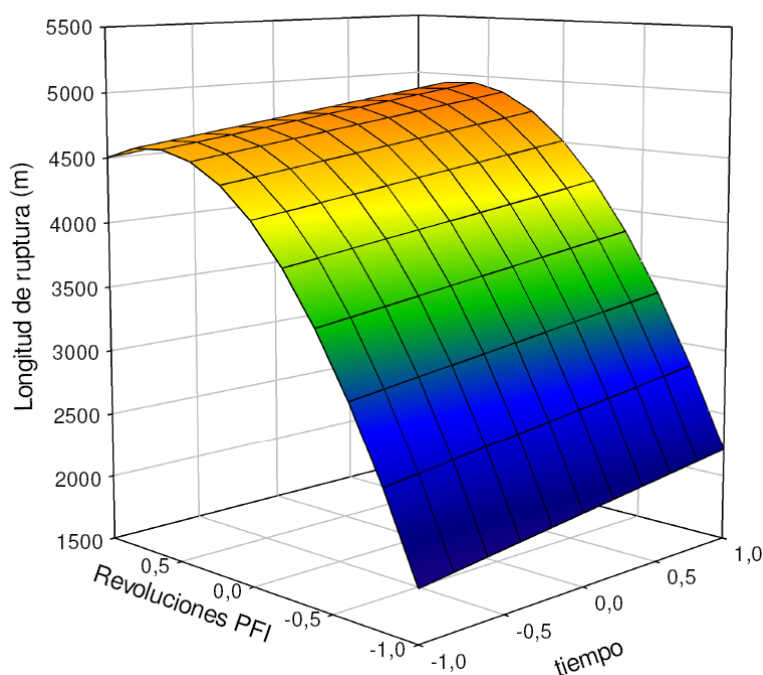


Figura VI.3.161. Variación de la longitud de ruptura de las hojas de papel obtenidas a partir de pastas de olivo blanqueadas con la mezcla de perborato sódico y peróxido de hidrógeno en una sola etapa, con el número de revoluciones PFI y el tiempo, manteniendo otras variables independientes en sus valores óptimos (Modelo IV)

Te = 1; pH = -1; P = -1; PB = -1

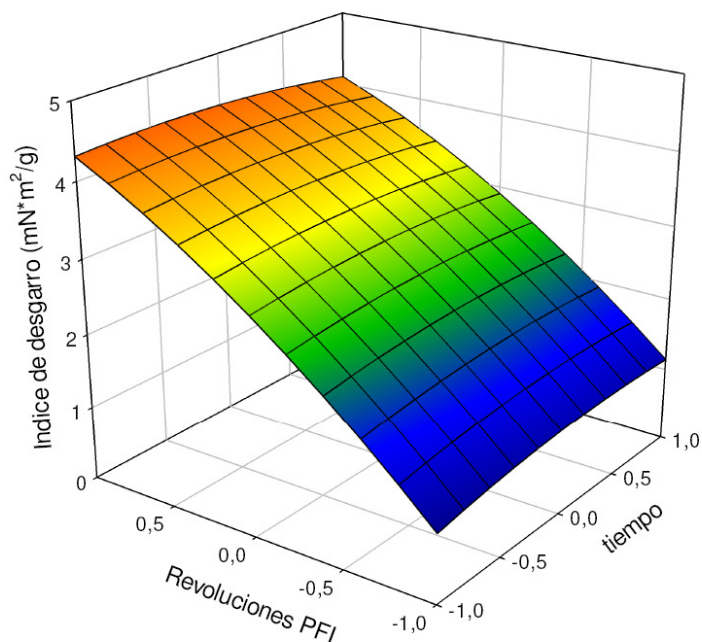


Figura VI.3.162. Variación del índice de desgarro de las hojas de papel obtenidas a partir de pastas de olivo blanqueadas con la mezcla de perborato sódico y peróxido de hidrógeno en una sola etapa, con el número de revoluciones PFI y el tiempo, manteniendo otras variables independientes en sus valores óptimos (Modelo IV)

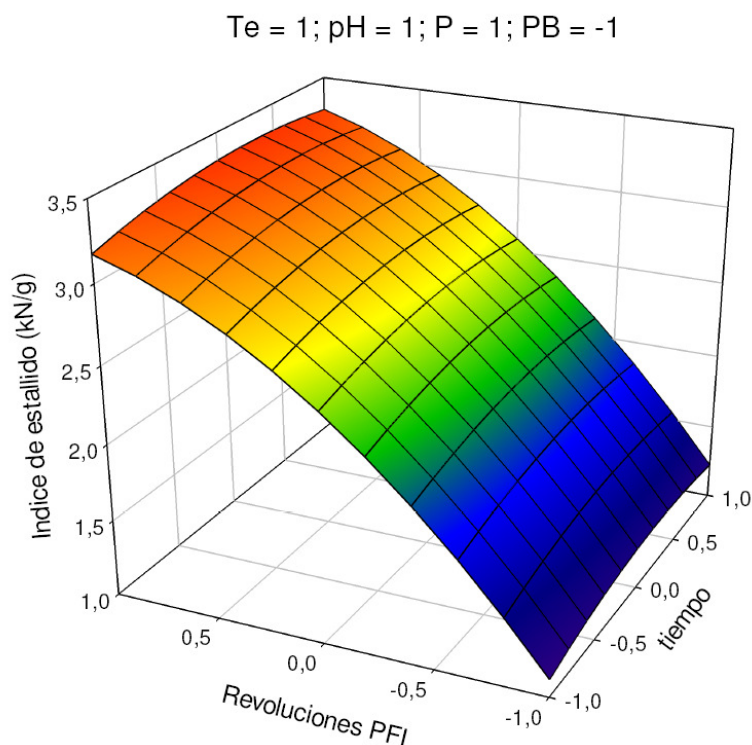


Figura VI.3.163. Variación del índice de estallido de las hojas de papel obtenidas a partir de pastas de olivo blanqueadas con la mezcla de perborato sódico y peróxido de hidrógeno en una sola etapa, con el número de revoluciones PFI y el tiempo de operación, manteniendo otras variables independientes en sus valores óptimos (Modelo IV)

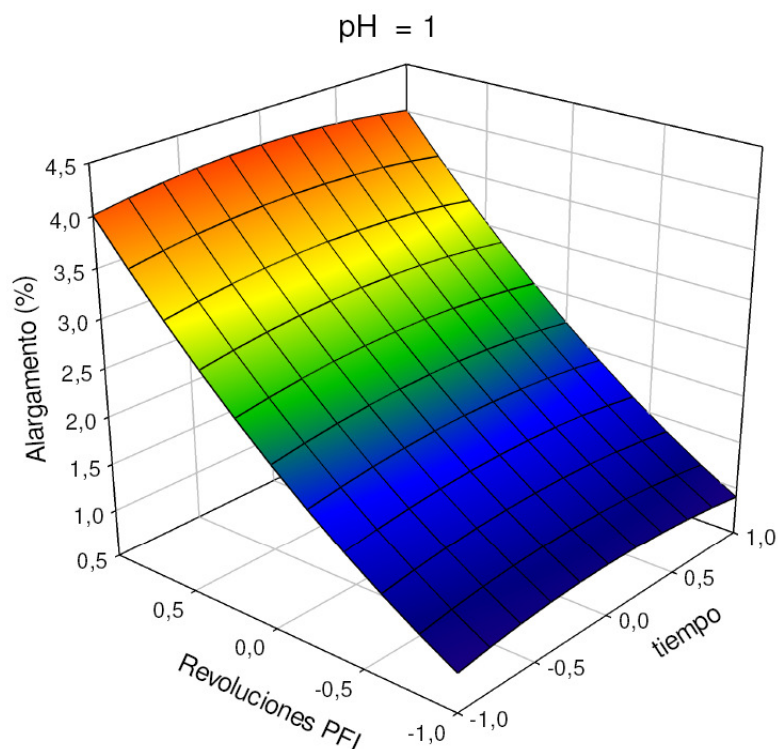


Figura VI.3.164. Variación de alargamiento de las hojas de papel obtenidas a partir de pastas de olivo blanqueadas con la mezcla de perborato sódico y peróxido de hidrógeno en una sola etapa, con el número de revoluciones PFI y el tiempo de operación, manteniendo otras variables independientes en sus valores óptimos (Modelo IV)

VI. 3.2.2.5.1. Condiciones de operación más favorables

De modo similar que en los apartados anteriores, atendiendo a la conjunción de la tabla VI.3.65. y VI.3.66., y de las gráficas VI.3.159.a VI.3.164., pueden proponerse varias alternativas para los valores de las variables de operación, de manera que se obtengan pastas y hojas de papel con características no muy alejadas de sus valores óptimos, y al mismo tiempo se reduzca el consumo de energía, reactivos y capital inmovilizado para las instalaciones industriales, al operar con valores de temperatura, tiempo, pH y concentraciones de peróxido de hidrógeno y ácido peracético menores que los máximos considerados:

- A) Valores de la temperatura altos (1), del tiempo medio altos (0.4), del pH altos (1), de la concentración de peróxido altos (1), de la concentración de perborato altos (1), y del número de revoluciones PFI altos (1)
- B) Valores de la temperatura altos (1), del tiempo medio altos (0,58), del pH medio altos (0,64), de la concentración de peróxido altos (1), de la concentración de perborato altos (1), y del número de revoluciones PFI bajos (-1)

Al simular, con los supuestos arriba señalados, el proceso de blanqueo mediante la aplicación de las ecuaciones 6.127. a 6.132., vinculados a cada caso considerado, se encuentran los valores correspondientes de las variables dependientes relacionadas con las pastas y con las hojas de papel obtenidas de ellas, que se presentan en la tabla VI.3.67.. En dicha tabla también se encuentran las desviaciones porcentuales de las variables dependientes respecto a sus valores óptimos.

De acuerdo con la tabla VI.3.67, se puede observar que trabajar bajo las condiciones anteriores supone:

CASO A: Se obtiene las hojas de papel con buenos resultados de propiedades físicas que difieren en menos de un 10% de sus valores óptimos. Se obtiene el valor cerca del óptimo del índice de estallido (3,40 kN/g) y del alargamiento (4,13%), además de un elevado valor de la longitud de ruptura (4704,42 m), que se desvía en menos de un 5% de su valor más deseado. Se obtiene pasta con un elevado grado de blancura (70,22%), que difiere en menos de un 4% de su valor óptimo. Se obtiene las pastas con un grado de refino algo más elevado (48,57 °SR), sin embargo aptas para la elaboración de hojas de papel. Este supuesto, aparte de los excelentes valores de las propiedades de resistencia de las hojas y una elevada blancura, proporciona un ahorro de energía, puesto que se opera en el reducido tiempo de operación (114 min).

CASO B: Se obtiene pastas con un valor de grado de refino (18,90 °SR) que se desvía en menos de un 10% de su valor óptimo, lo que supone la mejora del proceso de la elaboración de hojas de papel. Este supuesto, comparándolo con el anterior proporciona las pastas con un

grado de blancura algo más elevado (71,03%), sin embargo con peores resultados de resistencia de las hojas de papel, en todos los casos considerados. No obstante, operar en estas condiciones supone obtener las pastas con la elevada blancura, fáciles para la elaboración de hojas de papel con aceptables propiedades de resistencia. Además la reducción del número de revoluciones PFI y del tiempo de la operación (124,52 min.), proporcionan un ahorro adicional de energía.

Tabla VI.3.67. Valores de las variables dependientes consideradas en el blanqueo de las pastas y sus desviaciones respecto a los valores óptimos, al operar bajo las condiciones de operación que se especifican (Modelo IV)

| Variable dependiente | | Valor de la variable dependiente y desviación respecto a su valor óptimo | |
|----------------------|------------|--|---------|
| | | Caso a | Caso b |
| SR | Valor | 48,57 | 18,90 |
| | Desviación | 182,69 | 10,00 |
| IB | Valor | 70,22 | 71,03 |
| | Desviación | 3,55 | 2,43 |
| LR | Valor | 4704,42 | 2075,65 |
| | Desviación | 4,86 | 58,02 |
| ID | Valor | 3,91 | 1,51 |
| | Desviación | 10,00 | 65,15 |
| IE | Valor | 3,40 | 1,33 |
| | Desviación | 0,04 | 61,02 |
| AI | Valor | 4,13 | 0,98 |
| | Desviación | 0,56 | 76,43 |

Caso a: temperatura =85°C; tiempo = 114 min.; pH = 11; concentración de peróxido = 4%; concentración de perborato= 8%, refino = 1000 revoluciones PFI

Caso b: temperatura,= 85°C; tiempo =124,52 min.; pH = 10,64; concentración de peróxido = 4%; concentración de perborato = 8, refino = 0 revoluciones PFI

VI.3.3. Blanqueo de pasta de podas de olivo a la etanolamina con la mezcla de ácido peracético y perborato sódico en una sola etapa

En este apartado se procede al estudio de blanqueo TCF de pastas de poda de olivo a la etanolamina con la mezcla de perborato sódico y ácido peracético.

Los valores considerados para las variables independientes de operación elegidas (temperatura, tiempo, pH, concentración de ácido peracético y perborato sódico), para los veintisiete experimentos que requiere el diseño factorial de experimentos seguido, se presentan en la tabla VI.63. La temperatura osciló entre 55 y 85 °C, el tiempo entre 30 y 150 min., el pH entre 9 y 11, la concentración de perborato sódico entre 2 y 8% sobre pasta seca, y la concentración de ácido peracético entre 2 y 6% sobre pasta seca.

Estos valores corresponden a los valores normalizados que se presentan en la VI.3.64.

Los resultados obtenidos para las variables que caracterizan a las pastas celulósicas blanqueadas (rendimiento, índice kappa, viscosidad, contenidos en: cenizas, extraíbles etanol-benceno, extraíbles en agua caliente, lignina, holocelulosa y α -celulosa) y lejías residuales de la operación de blanqueo (sólidos en suspensión, sólidos totales, sólidos volátiles) para cada uno de los experimentos anteriores, se presentan en la tabla VI.65.

En todos los experimentos la consistencia fue del 10%, el pH inicial fue ajustado con sosa y se adicionó DTPA al 0,5% y $MgSO_4$ al 0,2%.

Los valores presentados en dichas tablas, en la mayoría de los casos difieren en menos del 15% de sus valores medios, obtenidos en tres determinaciones distintas en otros tantos experimentos, en cada caso.

Para el estudio de la influencia de las variables del proceso de blanqueo de pasta de podas de olivo a la etanolamina con la mezcla de perborato sódico y ácido peracético en una sola etapa (temperatura, tiempo, pH, concentración de perborato sódico y concentración de ácido peracético), sobre las variables que caracterizan a las pastas blanqueadas y hojas de papel resultantes, se aplica el análisis de regresión múltiple tal como se ha explicado con anterioridad, considerando como variables independientes las cinco variables de operación de la tabla VI.3.63., esas mismas variables al cuadrado y sus interacciones dos a dos, a la vez que se aplican los datos experimentales de las variables dependientes (que caracterizan a las pastas), de la tabla VI.3.65..

La selección de los términos estadísticamente significativos se realiza con el criterio de poseer un valor de F (de Snedecor) mayor que 4. Se tiene en cuenta además que los intervalos de confianza al 95% para los coeficientes de cada variable o parámetro constante de los modelos, no incluyan al cero.

Tabla VI.3.63. Valores de las variables de operación utilizados en el diseño de experimentos empleado en el blanqueo de las pastas

| ENSAYO | Te (°C) | ti (min) | pH | PB (%) | PA (%) |
|--------|---------|----------|----|--------|--------|
| 1 | 85 | 150 | 11 | 8 | 6 |
| 2 | 85 | 150 | 11 | 2 | 2 |
| 3 | 85 | 150 | 9 | 2 | 2 |
| 4 | 85 | 150 | 9 | 8 | 6 |
| 5 | 85 | 30 | 11 | 2 | 2 |
| 6 | 85 | 30 | 11 | 8 | 6 |
| 7 | 85 | 30 | 9 | 8 | 6 |
| 8 | 85 | 30 | 9 | 2 | 2 |
| 9 | 55 | 150 | 11 | 2 | 2 |
| 10 | 55 | 150 | 11 | 8 | 6 |
| 11 | 55 | 150 | 9 | 8 | 6 |
| 12 | 55 | 150 | 9 | 2 | 2 |
| 13 | 55 | 30 | 11 | 8 | 6 |
| 14 | 55 | 30 | 11 | 2 | 2 |
| 15 | 55 | 30 | 9 | 2 | 2 |
| 16 | 55 | 30 | 9 | 8 | 6 |
| 17 | 85 | 90 | 10 | 5 | 4 |
| 18 | 55 | 90 | 10 | 5 | 4 |
| 19 | 70 | 150 | 10 | 5 | 4 |
| 20 | 70 | 30 | 10 | 5 | 4 |
| 21 | 70 | 90 | 11 | 5 | 4 |
| 22 | 70 | 90 | 9 | 5 | 4 |
| 23 | 70 | 90 | 10 | 5 | 4 |
| 24 | 70 | 90 | 10 | 5 | 4 |
| 25 | 70 | 90 | 10 | 8 | 6 |
| 26 | 70 | 90 | 10 | 2 | 2 |
| 27 | 70 | 90 | 10 | 5 | 4 |

Te: Temperatura de trabajo; ti: Tiempo de operación; pH: pH fijado; PB: Porcentaje de perborato sódico respecto a peso de pasta seca; PA: Porcentaje de ácido peracético respecto a peso de pasta seca.

Tabla VI.3.64. Valores normalizados de las variables de operación utilizadas en el diseño de experimentos empleado en el blanqueo de las pastas.

| ENSAYO | X_{Te} | X_{ti} | X_{pH} | X_{PB} | X_{PA} |
|--------|----------|----------|----------|----------|----------|
| 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| 2 | 1 | 1 | 1 | -1 | -1 |
| 3 | 1 | 1 | -1 | 1 | -1 |
| 4 | 1 | 1 | -1 | -1 | 1 |
| 5 | 1 | -1 | 1 | 1 | -1 |
| 6 | 1 | -1 | 1 | -1 | 1 |
| 7 | 1 | -1 | -1 | 1 | 1 |
| 8 | 1 | -1 | -1 | -1 | -1 |
| 9 | -1 | 1 | 1 | 1 | -1 |
| 10 | -1 | 1 | 1 | -1 | 1 |
| 11 | -1 | 1 | -1 | 1 | 1 |
| 12 | -1 | 1 | -1 | -1 | -1 |
| 13 | -1 | -1 | 1 | 1 | 1 |
| 14 | -1 | -1 | 1 | -1 | -1 |
| 15 | -1 | -1 | -1 | 1 | -1 |
| 16 | -1 | -1 | -1 | -1 | 1 |
| 17 | 1 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 18 | -1 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 19 | 0 | 1 | 0 | 0 | 0 |
| 20 | 0 | -1 | 0 | 0 | 0 |
| 21 | 0 | 0 | 1 | 0 | 0 |
| 22 | 0 | 0 | -1 | 0 | 0 |
| 23 | 0 | 0 | 0 | 1 | 0 |
| 24 | 0 | 0 | 0 | -1 | 0 |
| 25 | 0 | 0 | 0 | 0 | 1 |
| 26 | 0 | 0 | 0 | 0 | -1 |
| 27 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |

X_{Te} : Temperatura de trabajo normalizada; X_{ti} : Tiempo de trabajo normalizado; X_{pH} : pH de trabajo normalizado; X_{PB} : Concentración de perborato sódico normalizada; X_{PA} : Concentración de ácido peracético normalizada

Tabla VI.3.65. Valores experimentales de las propiedades de las pastas blanqueadas con la mezcla de perborato sódico y ácido peracético en una sola etapa

| Ens. | R | IK | VIS | CZ | EAB | EAC | lig | Holo | α -cel | Ss | St | Sv |
|------|-------|-------|--------|------|------|------|------|-------|---------------|------|-------|-------|
| 1 | 92,73 | 11,08 | 724,99 | 2,96 | 0,47 | 2,00 | 2,49 | 91,62 | 69,01 | 1,40 | 38,85 | 12,94 |
| 2 | 94,50 | 15,50 | 829,05 | 2,88 | 0,45 | 2,14 | 2,24 | 90,66 | 68,84 | 0,68 | 16,22 | 7,70 |
| 3 | 94,69 | 16,80 | 841,72 | 2,77 | 0,50 | 1,76 | 2,01 | 93,11 | 70,65 | 0,48 | 22,99 | 8,05 |
| 4 | 93,85 | 13,21 | 631,60 | 2,62 | 0,49 | 2,26 | 2,27 | 93,12 | 69,48 | 0,72 | 17,79 | 8,20 |
| 5 | 97,61 | 17,18 | 836,23 | 2,94 | 0,57 | 2,44 | 3,26 | 92,21 | 67,86 | 0,38 | 31,03 | 9,76 |
| 6 | 95,70 | 14,07 | 804,84 | 3,26 | 0,51 | 2,27 | 3,13 | 92,38 | 68,70 | 1,13 | 32,38 | 13,66 |
| 7 | 94,45 | 16,41 | 822,39 | 2,99 | 0,44 | 2,27 | 4,28 | 92,16 | 68,44 | 0,50 | 20,81 | 5,78 |
| 8 | 96,07 | 20,08 | 866,90 | 2,78 | 0,48 | 2,22 | 3,09 | 91,69 | 69,64 | 0,28 | 23,10 | 4,65 |
| 9 | 94,26 | 15,22 | 869,13 | 2,94 | 0,47 | 2,21 | 1,93 | 91,36 | 70,52 | 1,29 | 23,49 | 7,76 |
| 10 | 92,75 | 13,61 | 780,68 | 2,71 | 0,45 | 1,93 | 2,89 | 92,76 | 71,77 | 0,96 | 34,19 | 14,95 |
| 11 | 90,56 | 14,86 | 824,27 | 2,37 | 0,45 | 2,80 | 2,79 | 92,03 | 71,95 | 0,45 | 18,85 | 5,46 |
| 12 | 94,31 | 17,87 | 888,54 | 2,44 | 0,53 | 2,39 | 3,85 | 91,05 | 70,00 | 0,19 | 6,33 | 2,48 |
| 13 | 93,94 | 15,45 | 843,06 | 2,42 | 0,41 | 2,35 | 4,98 | 92,80 | 71,88 | 1,15 | 18,23 | 4,10 |
| 14 | 95,51 | 18,86 | 830,57 | 2,71 | 0,44 | 2,15 | 5,25 | 91,71 | 71,47 | 0,22 | 13,47 | 3,87 |
| 15 | 95,85 | 21,45 | 838,00 | 2,60 | 0,44 | 2,72 | 5,51 | 91,97 | 69,81 | 0,70 | 27,92 | 6,14 |
| 16 | 92,36 | 17,52 | 892,51 | 2,50 | 0,43 | 2,07 | 4,47 | 93,66 | 70,90 | 0,11 | 6,85 | 2,43 |
| 17 | 97,13 | 16,72 | 856,17 | 2,80 | 0,54 | 2,88 | 4,77 | 92,98 | 70,98 | 0,67 | 34,12 | 13,12 |
| 18 | 93,48 | 17,04 | 855,55 | 2,36 | 0,40 | 2,72 | 4,15 | 92,92 | 70,17 | 0,19 | 17,99 | 4,20 |
| 19 | 94,81 | 15,55 | 843,86 | 2,79 | 0,43 | 2,79 | 3,68 | 92,15 | 69,40 | 1,06 | 25,50 | 7,99 |
| 20 | 95,53 | 19,49 | 827,76 | 2,67 | 0,44 | 2,80 | 4,11 | 92,11 | 70,04 | 0,57 | 21,87 | 6,82 |
| 21 | 93,29 | 12,86 | 805,82 | 2,89 | 0,40 | 2,34 | 3,51 | 92,75 | 70,21 | 1,14 | 30,11 | 10,05 |
| 22 | 94,66 | 17,09 | 833,52 | 3,09 | 0,41 | 2,34 | 5,59 | 92,54 | 69,72 | 0,83 | 23,95 | 9,25 |
| 23 | 95,30 | 16,62 | 867,00 | 2,79 | 0,49 | 0,39 | 5,30 | 92,57 | 69,56 | 0,57 | 29,37 | 10,01 |
| 24 | 95,47 | 18,59 | 826,58 | 2,77 | 0,50 | 2,02 | 5,06 | 91,89 | 71,40 | 0,13 | 16,22 | 6,42 |
| 25 | 95,21 | 15,60 | 868,64 | 2,87 | 0,46 | 0,22 | 2,33 | 92,87 | 72,54 | 0,46 | 32,66 | 11,93 |
| 26 | 95,75 | 18,82 | 894,57 | 2,67 | 0,48 | 0,29 | 3,78 | 92,83 | 72,01 | 0,51 | 19,16 | 7,28 |
| 27 | 94,63 | 16,24 | 820,08 | 2,99 | 0,44 | 0,64 | 4,50 | 92,50 | 70,95 | 0,72 | 25,03 | 9,10 |

R: rendimiento (%), IK: Índice kappa, VIS: Viscosidad (mL/g), CZ: Contenido en cenizas (%), EAB: Extraíbles etanol-benceno (%), EAC: Extraíbles en agua caliente (%), Lig: Contenido en lignina (%), Holo: Contenido en holocelulosa (%), α -cel: contenido en α -celulosa (%), Ss: Contenido en sólidos en suspensión (g/L); St: Contenido en sólidos totales (g/L), Sv: Contenido en sólidos volátiles (g/L)

VI.3.3.1. Características de las pastas celulósicas blanqueadas

Actuando de forma semejante al procedimiento seguido en los apartados precedentes, al ajustar los datos experimentales a un modelo polinómico de segundo grado mediante un programa de regresión múltiple, para las distintas variables dependientes, las ecuaciones relacionadas con las propiedades de las pastas y de hojas de papel resultantes son las siguientes:

$$R = 95.2579 + 0.7614X_{Te} - 0.8075X_{ti} - 0.9453X_{PA} - 0.9743X_{pH}^2 \quad 6.127.$$

$$IK = 16.9854 - 0.6020X_{Te} - 1.4896X_{ti} - 1.1929X_{pH} - 1.6647X_{PA} - 1.7275X_{pH}^2 + 0.9057X_{PB}^2 \quad 6.128.$$

$$VIS = 851.1360 - 22.6905X_{Te} - 18.2462X_{ti} - 27.8747X_{PA} - 30.9239X_{pH}^2 - 16.3420X_{Te}X_{ti} - 19.0230X_{Te}X_{PA} - 28.6246X_{ti}X_{PA} \quad 6.129.$$

$$CZ = 2.7956 + 0.1640X_{Te} + 0.0864X_{pH} - 0.2307X_{Te}^2 + 0.1803X_{pH}^2 + 0.0704X_{Te}X_{PA} \quad 6.130.$$

$$EAB = 0.4551 + 0.0237X_{Te} - 0.0130X_{PA} - 0.0375X_{pH}^2 + 0.0520X_{PB}^2 - 0.0174X_{Te}X_{ti} - 0.0158X_{ti}X_{pH} \quad 6.131.$$

$$EAC = 1.6275 + 1.0479X_{Te}^2 + 1.0479X_{ti}^2 + 0.5867X_{pH} - 0.5468X_{PB}^2 - 1.4997X_{PA}^2 \quad 6.132.$$

$$Lig = 4.5187 - 0.4599X_{Te} - 0.7739X_{ti} - 1.1559X_{PA}^2 \quad 6.133.$$

$$Holo = 92.6601 - 0.1570X_{ti} - 0.1706X_{pH} + 0.3784X_{PA} + 0.3394X_{Te}^2 - 0.4796X_{ti}^2 - 0.3826X_{PB}^2 + 0.1880X_{Te}X_{ti} - 0.1951X_{Te}X_{pH} + 0.1435X_{Te}X_{PB} - 0.2226X_{Te}X_{PA} - 0.1583X_{ti}X_{pH} - 0.4286X_{PB}X_{PA} \quad 6.134.$$

$$\alpha\text{-cel} = 70.7271 - 0.8267X_{Te} - 1.1489X_{ti}^2 - 0.9074X_{pH}^2 + 1.4051X_{PA}^2 - 0.4234X_{Te}X_{pH} - 0.3784X_{Te}X_{PA} \quad 6.135.$$

$$Ss = 0.6070 + 0.1216X_{ti} + 0.2275X_{pH} + 0.1396X_{PB} + 0.1186X_{PA} + 0.3502X_{pH}^2 - 0.2894X_{PB}^2 - 0.1346X_{Te}X_{PB} + 0.1054X_{Te}X_{PA} + 0.1208X_{pH}X_{PA} \quad 6.136.$$

$$St = 25.5981 + 3.8880X_{Te} + 3.8528X_{pH} + 3.6111X_{PB} + 2.0487X_{PA} - 3.4821X_{PB}^2 - 1.7407X_{Te}X_{ti} + 1.8968X_{ti}X_{pH} + 3.6181X_{ti}X_{PA} + 3.4684X_{pH}X_{PA} - 2.5482X_{PB}X_{PA} \quad 6.137.$$

$$Sv = 9.0397 + 1.8037X_{Te} + 1.0176X_{ti} + 1.7970X_{pH} + 1.2083X_{PA} - 1.6662X_{ti}^2 + 0.8756X_{ti}X_{PA} - 0.8307X_{pH}X_{PB} + 1.0007X_{pH}X_{PA} - 1.4991X_{PB}X_{PA} \quad 6.138.$$

Donde R representa el rendimiento (%), IK el índice kappa, VIS la viscosidad (mL/g), CZ el contenido en cenizas (%), EAB los extraíbles etanol-benceno (%), EAC los extraíbles en agua caliente (%), Lig el contenido en lignina (%), Holo el contenido en holocelulosa (%), α -cel el contenido en α -celulosa (%), Ss el contenido en sólidos en suspensión (g/L); St el contenido en sólidos totales (g/L), Sv el contenido en sólidos volátiles (g/L). X_{Te} la temperatura normalizada, X_{ti} el tiempo de proceso normalizado, X_{pH} el pH normalizado, X_{PB} la concentración de perborato sódico normalizada y X_{PA} la concentración de ácido peracético normalizada.

En la tabla VI.3.66., se presentan los valores de F de Snedecor, los mayores de p, los menores de t de Student, r múltiple y r cuadrado para las ecuaciones anteriores.

Los valores estimados mediante las ecuaciones anteriores, en la mayoría de los casos, reproducen los resultados experimentales de las distintas variables dependientes consideradas para las pastas, con errores menores del 1% para el contenido en holocelulosa, del 2% para el rendimiento y contenido en α -celulosa, del 5% para la viscosidad, del 10% para el índice

kappa, el contenido en cenizas, y para los extraíbles etanol-benceno y del 15 % para el contenido en los sólidos totales de la lejía negra. Los resultados experimentales se desvían respecto a los resultados estimados en menos de 0,5; de 1; de 1,5; y de 3 unidades en los casos de contenido en sólidos en suspensión de la lejía residual (Ec.6.136.), de contenido en extraíbles en agua caliente (Ec. 6.132), de contenido en lignina (Ec. 6.133), y de contenido en sólidos volátiles en la lejía residual (Ec. 6.138.), respectivamente. Esos resultados se puede observar en las figuras VI.3.165.-VII.3.176.

En la tabla VI.3.67., se presentan los valores óptimos y los correspondientes valores requeridos para las variables independientes, encontrados al utilizar la programación no lineal múltiple, mediante el método de More y Toraldo señalado antes.

De la observación de esa tabla, junto con las ecuaciones anteriores y las figuras VI.3.177-VI.3.188. que representan las variables dependientes relacionadas con las características de las pastas blanqueadas, en función de dos variables independientes, manteniendo las otras variables con sus valores óptimos, se deduce que para cada variable dependiente que caracteriza las pastas y las hojas de papel he de realizar el blanqueo bajo unas condiciones de operación particulares.

Así, de forma similar que en los apartados anteriores., en la tabla VI.3.68., se encuentran los valores de los porcentajes de desviación máximas respecto a sus valores óptimos calculados para las variables dependientes consideradas. De este modo se puede determinar qué variables independientes influyen en mayor o menor medida sobre las variables dependientes consideradas.

De este modo, el máximo rendimiento (97,77%), se alcanza actuando en valores bajos (-1) de tiempo y de concentración de ácido peracético, en valores medios de pH (0) y altos (1) de temperatura. La concentración de perborato sódico no influye en esta variable, tal y como se puede observar en la figura VI.177.

Asimismo, analizando los elevados valores experimentales del rendimiento (tabla VI.3.65.) se puede concluir que la mezcla de ácido peracético y perborato sódico, dentro de los rangos de trabajo considerados, actúa preferiblemente atacando los grupos cromóforos que designificando las pastas.

De la observación de la tabla VI.3.67., y de la ecuación 6.128., se puede deducir que para obtener el valor óptimo del índice kappa (10,31) he de operar con valores altos (1) de temperatura, tiempo, pH y concentración de peracético y el valor medio (0) de concentración de perborato sódico. Asimismo, se puede concluir que el valor óptimo del índice kappa depende principalmente de la concentración de ácido peracético y del pH de proceso. En la figura VI.3.178., se observa la alteración del índice kappa en función de concentración de ácido

peracético y del pH, manteniendo las restantes variables independientes en sus valores óptimos.

Para el caso de la viscosidad, su valor óptimo (909,40 mL/g), se obtiene trabajando a valores altos de tiempo (1), valores medios de pH (0) y valores bajos (-1) de temperatura y concentración de peracético, la concentración de perborato no influye en esta variable, como se muestra en la figura VI.3.179.

Si el objetivo de trabajo es obtener las pastas con buenas propiedades químicas (el mínimo contenido en cenizas y en extraíbles etanol-benceno, y el máximo contenido en holo- y α -celulosa) he de operar con valores bajos (-1) de temperatura y elevados (1) de la concentración de ácido peracético. Además, en el caso de las cenizas el pH debe ser medio (-0,24), mientras que, de acuerdo con la ecuación 6.130., el valor del resto de las variables de operación no es estadísticamente significativo

En cuanto a los extraíbles etanol benceno el valor óptimo (0,35%) se alcanza cuando la temperatura, el tiempo y el pH son mínimos (-1), la concentración de perborato media (0), y alta (1) de peracético. El máximo contenido en α -celulosa (73,39%), además de lo previamente señalado, se logra actuando en valores medios del tiempo (0,01) y del pH (0,23). De acuerdo con la ecuación 6.135., y con la gráfica VI.3.180., la concentración de perborato sódico no influye en esta variable. Mientras que, el valor óptimo del contenido en holocelulosa (93,97%) se alcanza operando en el tiempo medio - bajo (-0,52), la temperatura baja (-1), el pH elevado (1), baja concentración de perborato sódico (-0,75) y alta de ácido peracético (1). En la figura VI.3.184., podemos observar las oscilaciones del contenido en holocelulosa en función de la temperatura y de la concentración del ácido peracético, manteniendo otras variables en sus valores óptimos. El mínimo contenido en lignina se consigue manteniendo la elevada temperatura y el tiempo del proceso (1), mientras que la concentración de ácido peracético debe ser mínima (-1). De acuerdo con la ecuación 6.133. el pH y la concentración de perborato sódico no influyen esta variable dependiente.

Como se puede observar en la tabla VI.3.67., el valor óptimo del contenido en extraíbles en agua caliente es negativo, lo que se debe a los bajos valores experimentales de esta variable dependiente. No obstante, de acuerdo con la figura VI.3.174 y VI.3.182, y con la ecuación 6.132., esta variable dependiente se ajusta al modelo de predicción aplicado. De ahí que, se haya decidido eliminarla de la tabla VI.3.68., considerando la desviación respecto al óptimo como mínima. Asimismo, el mínimo contenido en extraíbles en agua caliente se obtiene operando con la temperatura (-0,03), el tiempo (-0,03) y el pH (0) medio, y con los valores bajos de las concentraciones de perborato y peracético (-1).

Para obtener el óptimo contenido en sólidos totales (5,68 g/L) y sólidos volátiles (1,09 g/L) en las lejías residuales del blanqueo, el tiempo de la operación he de ser mínimo (-1) para el

contenido en sólidos volátiles, y por el contrario, elevado (1) para los sólidos totales, además de valores bajos (-1) de otras variables independientes.

En cuanto al contenido en sólidos en suspensión, el valor mínimo se obtiene actuando con el tiempo y la concentración de perborato sódico bajos (-1), la temperatura y la concentración de ácido peracético altos (1), y el pH medio (-0,15). Como se puede observar en la tabla VI.3.67., el valor óptimo del contenido en sólidos en suspensión es negativo, lo que se debe a los bajos valores experimentales de esta variable dependiente. No obstante, de acuerdo con la figura VI.3.175 y VI.3.186, y con la ecuación 6.132., esta variable dependiente se ajusta al modelo de predicción aplicado. De ahí que, se haya decidido eliminarla de la tabla VI.3.68., considerando la desviación respecto al óptimo como mínima.

Tabla VI.3.66. Valores de parámetros estadísticos para las ecuaciones que relacionan las variables dependientes de las pastas blanqueadas con las variables de operación

| Variable dependiente | Parámetros estadísticos | | | | |
|--------------------------------|-------------------------|--------|----------------|---------|----------------|
| | F de Snedecor | P < | T de Student > | R mult. | R ² |
| R | 17,7882 | 0,0061 | 3,04 | 0,874 | 0,7638 |
| IK | 47,2005 | 0,0252 | 2,42 | 0,9665 | 0,934 |
| VIS | 10,3198 | 0,0327 | 2,3 | 0,8898 | 0,7918 |
| CZ | 9,2895 | 0,0534 | 2,05 | 0,8298 | 0,6886 |
| EAB | 6,8286 | 0,0583 | 2,01 | 0,8197 | 0,672 |
| EAC | 14,0858 | 0,0491 | 2,09 | 0,8777 | 0,7703 |
| Lig | 14,8957 | 0,0116 | 2,74 | 0,8125 | 0,6602 |
| Holo | 13,5161 | 0,049 | 2,16 | 0,9594 | 0,9205 |
| α-cel | 8,3639 | 0,0538 | 2,05 | 0,8456 | 0,715 |
| Ss | 8,8873 | 0,0417 | 2,2 | 0,9081 | 0,8247 |
| St | 14,3703 | 0,0489 | 2,13 | 0,9486 | 0,8998 |
| Sv | 10,4765 | 0,0587 | 2,03 | 0,9205 | 0,8472 |

Tabla VI.3.67. Valores de las variables de operación en el blanqueo, para obtener valores óptimos para las variables dependientes relacionadas con las pastas blanqueadas.

| Variable dependiente | Valor óptimo de la variable dependiente (máximo o mínimo*) | Valores normalizados de las variables independientes para obtener valores óptimos de las variables dependientes | | | | |
|----------------------|--|---|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| | | X _{Te} | X _{ti} | X _{pH} | X _{PB} | X _{PA} |
| R | 97,77 | 1 | -1 | 0 | | -1 |
| IK* | 10,31 | 1 | 1 | 1 | 0 | 1 |
| VIS | 909,40 | -1 | 1 | 0 | | -1 |
| CZ* | 2,32 | -1 | | -0,24 | | 1 |
| EAB* | 0,35 | -1 | -1 | -1 | 0 | 1 |
| EAC* | -0,42 | -0,03 | -0,03 | 0 | -1 | -1 |
| Lig* | 2,13 | 1 | 1 | | | -1 |
| Holo | 93,97 | -1 | -0,52 | 1 | -0,75 | 1 |
| α -cel | 73,39 | -1 | 0,01 | 0,23 | | 1 |
| Ss* | -0,03 | 1 | -1 | -0,15 | 1 | -1 |
| St* | 5,86 | -1 | 1 | -1 | -1 | -1 |
| Sv* | 1,09 | -1 | -1 | -1 | -1 | -1 |

Tabla VI.3.68. Valores de las variaciones máximas de las variables dependientes al cambiar una variable de operación manteniendo los restantes en sus valores óptimos, expresados como porcentaje de desviación respecto al óptimo

| Variable dependiente | Valores normalizados de las variables independientes para obtener las desviaciones máxima de las variables dependientes respecto al óptimo, al variar una variable de operación manteniendo las restantes en sus valores óptimos | | | | |
|----------------------|--|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| | X _{Te} | X _{ti} | X _{pH} | X _{PB} | X _{PA} |
| R | 1,56% | 1,65% | 1,00% | 0,00% | 1,93% |
| IK | 11,68% | 28,90% | 30,33% | 8,79% | 32,30% |
| VIS | 4,40% | 5,88% | 3,40% | 0,00% | 1,95% |
| CZ | 22,61% | 0,00% | 11,94% | 0,00% | 6,07% |
| EAB | 23,64% | 19,10% | 10,79% | 14,96% | 7,48% |
| Lig | 43,20% | 72,70% | 0,00% | 0,00% | 54,29% |
| Holo | 1,33% | 1,19% | 0,05% | 1,24% | 1,96% |
| α -cel | 3,55% | 1,57% | 1,88% | 0,00% | 2,46% |
| St | 73,27% | 128,78% | 13,12% | 210,96% | 38,51% |
| Sv | 329,93% | 165,65% | 297,60% | 426,16% | 312,18% |

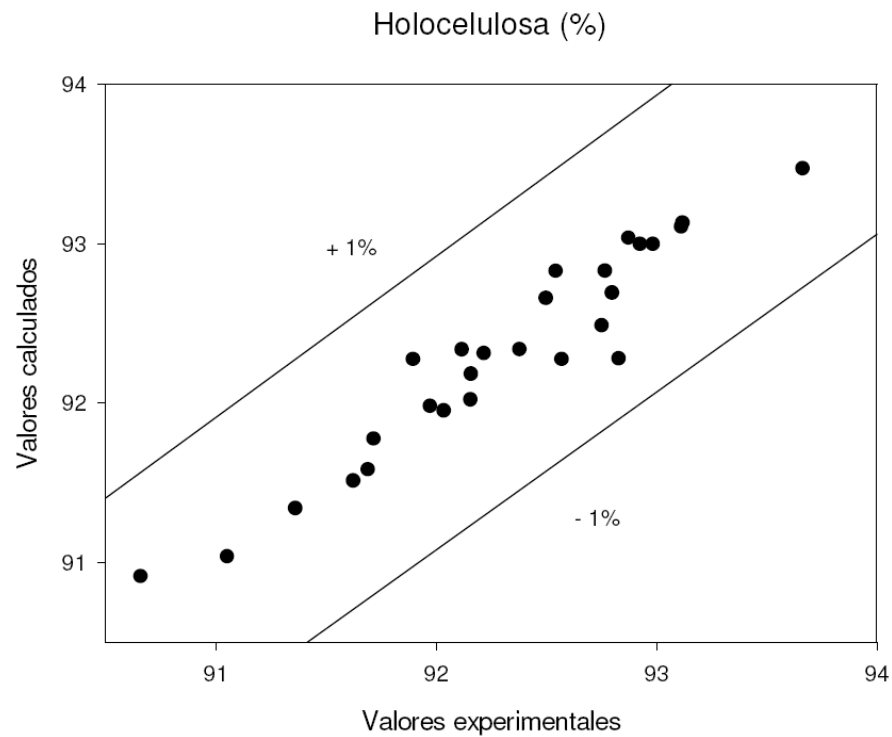


Figura VI.3.165. Contenido en holocelulosa de las pastas de olivo blanqueadas con la mezcla de perborato sódico y ácido peracético un una sola etapa calculados mediante la ecuación 6.134., frente a los valores experimentales

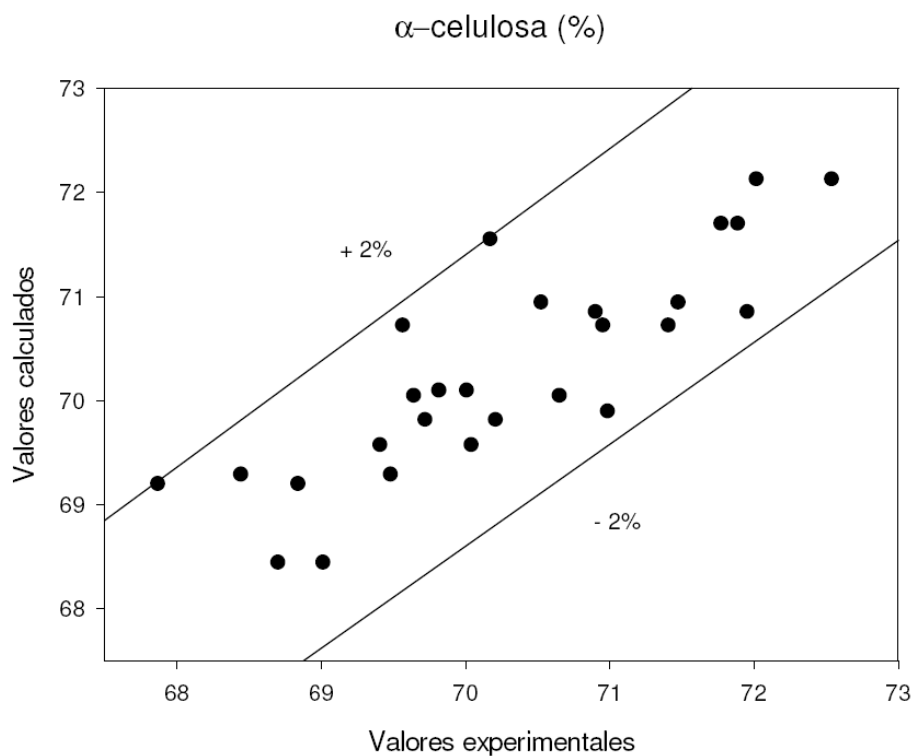


Figura VI.3.166. Contenido en α -celulosa de las pastas de olivo blanqueadas con la mezcla de perborato sódico y ácido peracético un una sola etapa calculados mediante la ecuación 6.135., frente a los valores experimentales

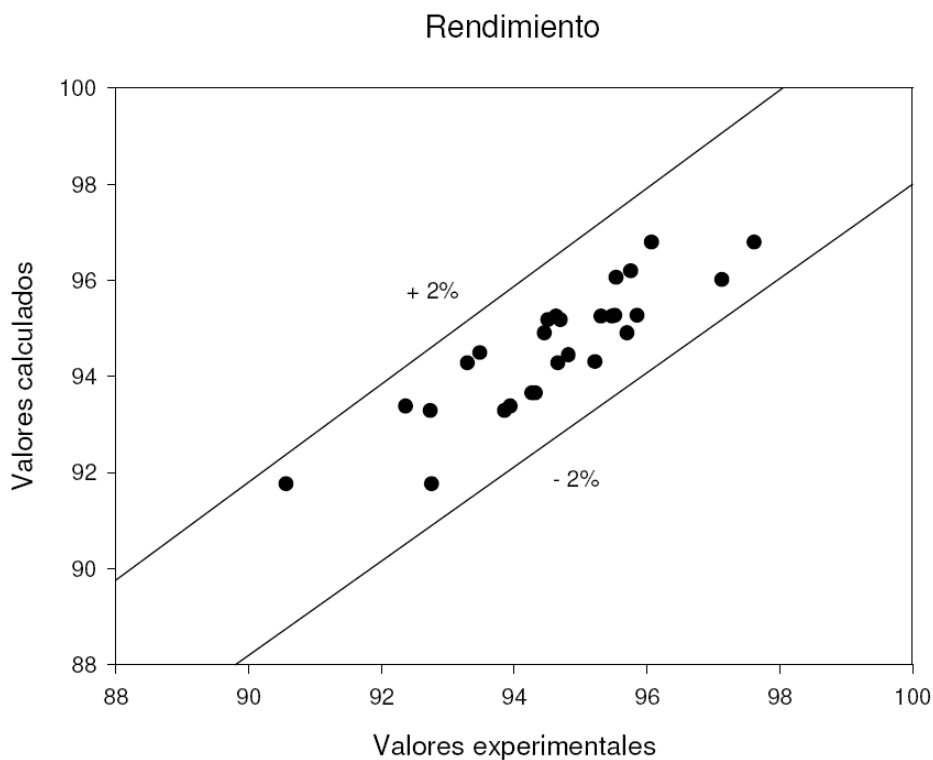


Figura VI.3.167. Rendimiento de las pastas de olivo blanqueadas con la mezcla de de perborato sódico y ácido peracético un una sola etapa calculados mediante la ecuación 6.127., frente a los valores experimentales

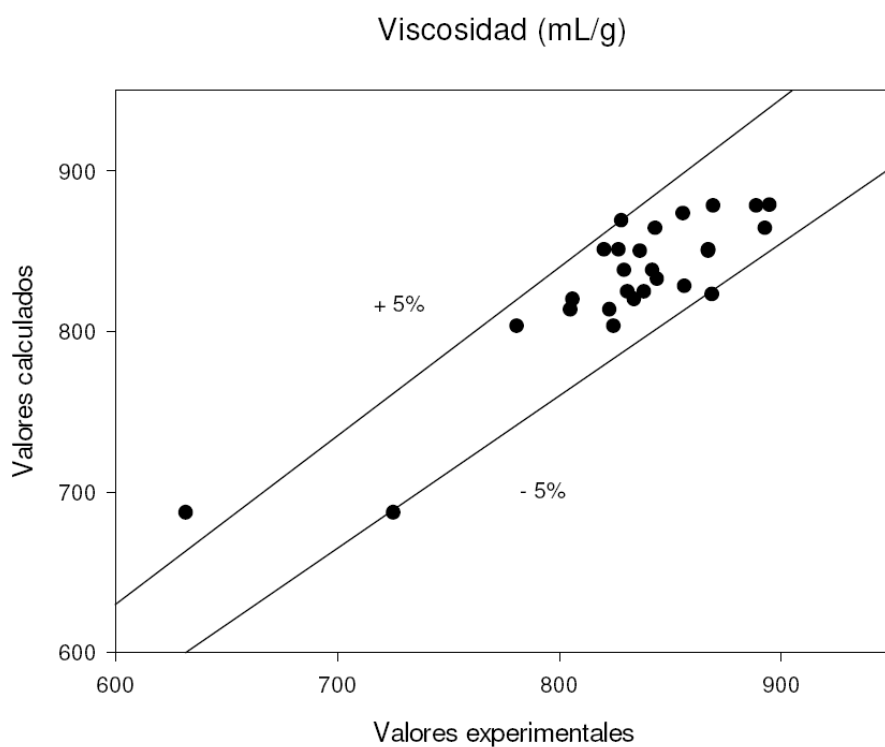


Figura VI.3.168. Viscosidad de las pastas de olivo blanqueadas con la mezcla de de perborato sódico y ácido peracético un una sola etapa calculados mediante la ecuación 6.129., frente a los valores experimentales

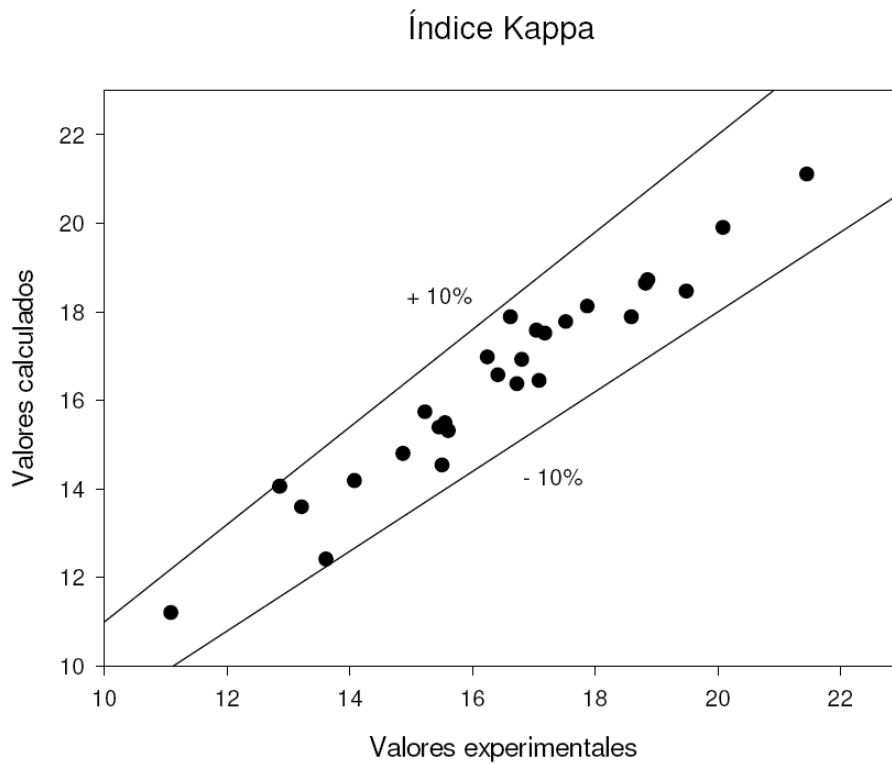


Figura VI.3.169. Índice Kappa de las pastas de olivo blanqueadas con la mezcla de de perborato sódico y ácido peracético un una sola etapa calculados mediante la ecuación 6.128., frente a los valores experimentales

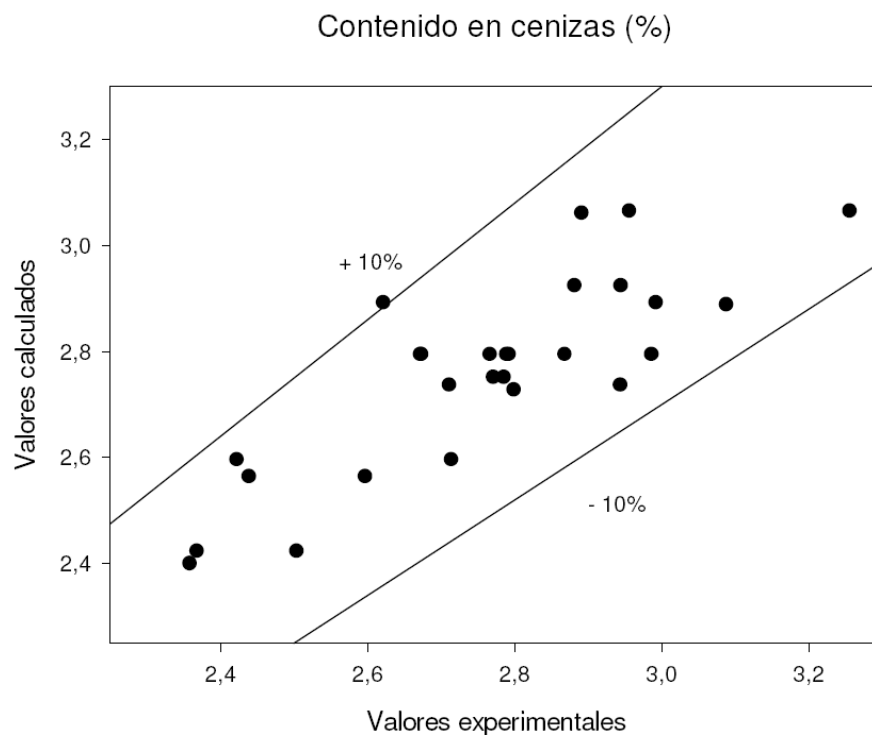


Figura VI.3.170. Contenido en cenizas de las pastas de olivo blanqueadas con la mezcla de de perborato sódico y ácido peracético en una sola etapa calculados mediante la ecuación 6.130., frente a los valores experimentales

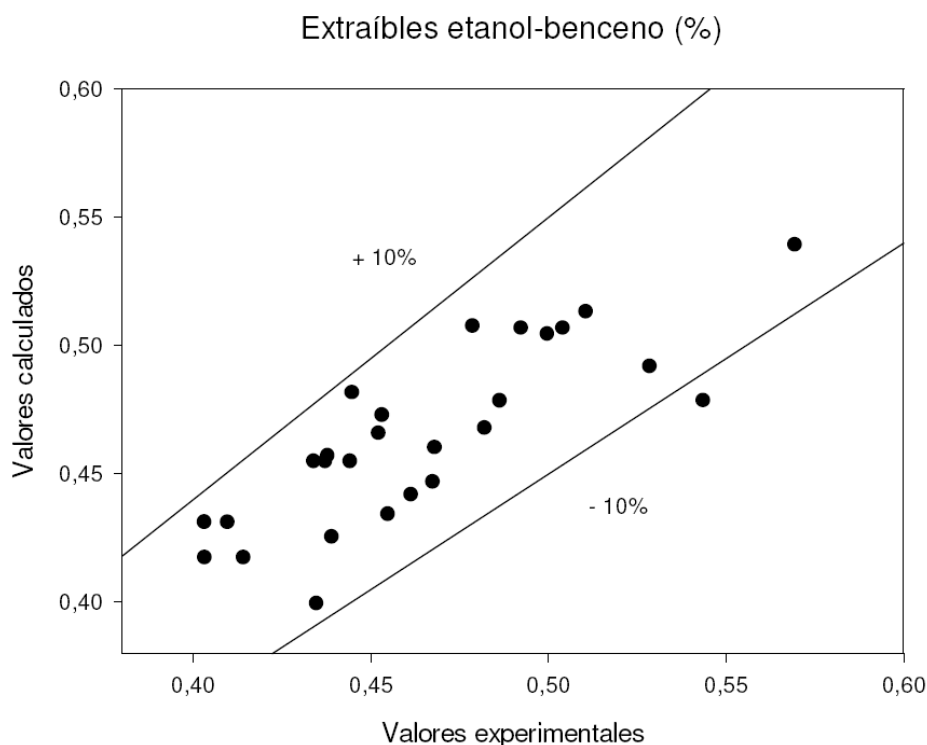


Figura VI.3.171. Contenido en extraíbles etanol-benceno de las pastas de olivo blanqueadas con la mezcla de de perborato sódico y ácido peracético un una sola etapa calculados mediante la ecuación 6.131., frente a los valores experimentales

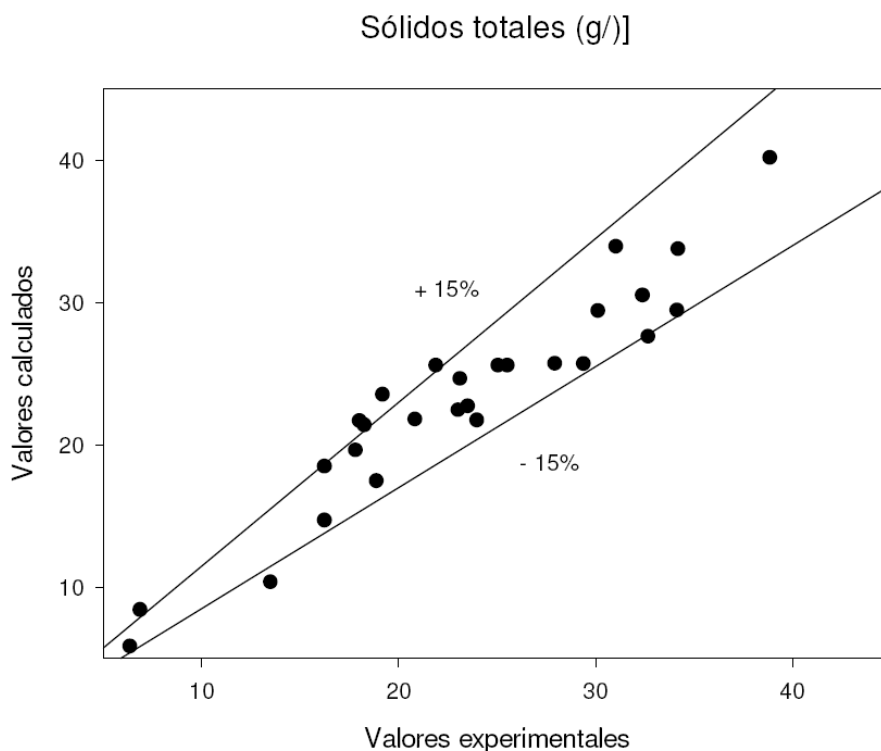


Figura VI.3.172. Contenido en sólidos totales en la lejía residual de las pastas de olivo blanqueadas con la mezcla de de perborato sódico y ácido peracético un una sola etapa calculados mediante la ecuación 6.137., frente a los valores experimentales

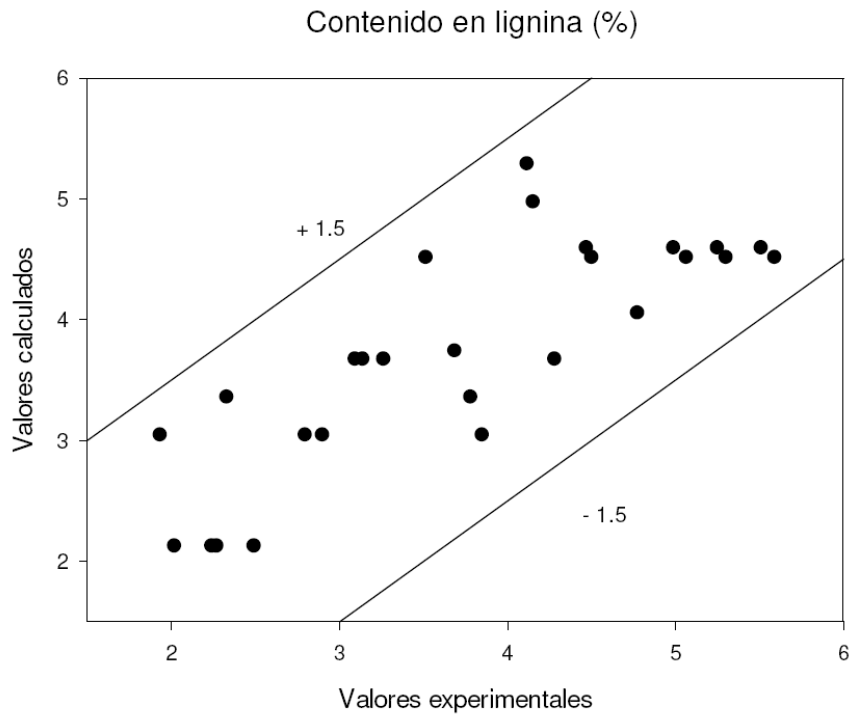


Figura VI.3.173. Contenido en lignina de las pastas de olivo blanqueadas con la mezcla de perborato sódico y ácido peracético en una sola etapa calculados mediante la ecuación 6.133., frente a los valores experimentales

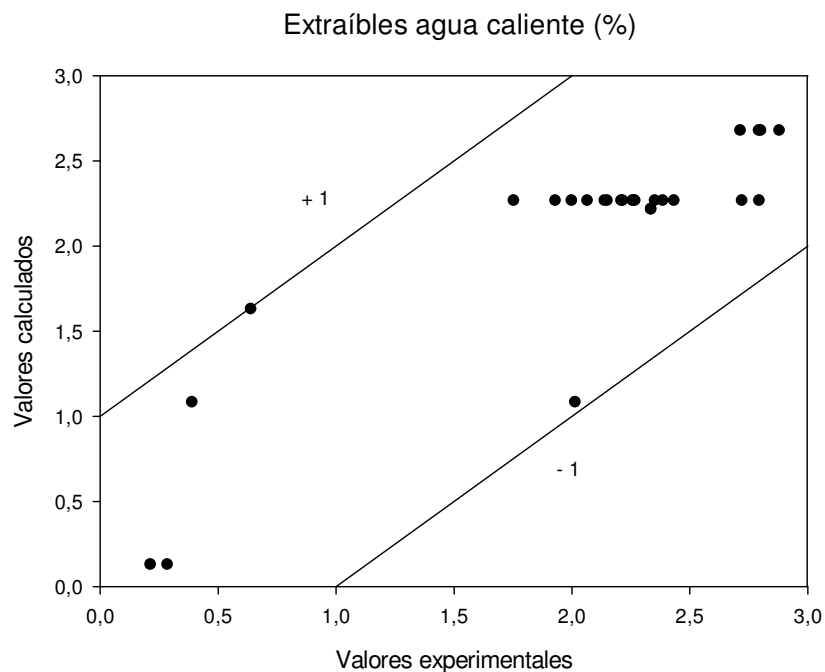


Figura VI.3.174. Contenido en extraíbles agua caliente de las pastas de olivo blanqueadas con la mezcla de de perborato sódico y ácido peracético en una sola etapa calculados mediante la ecuación 6.132., frente a los valores experimentales

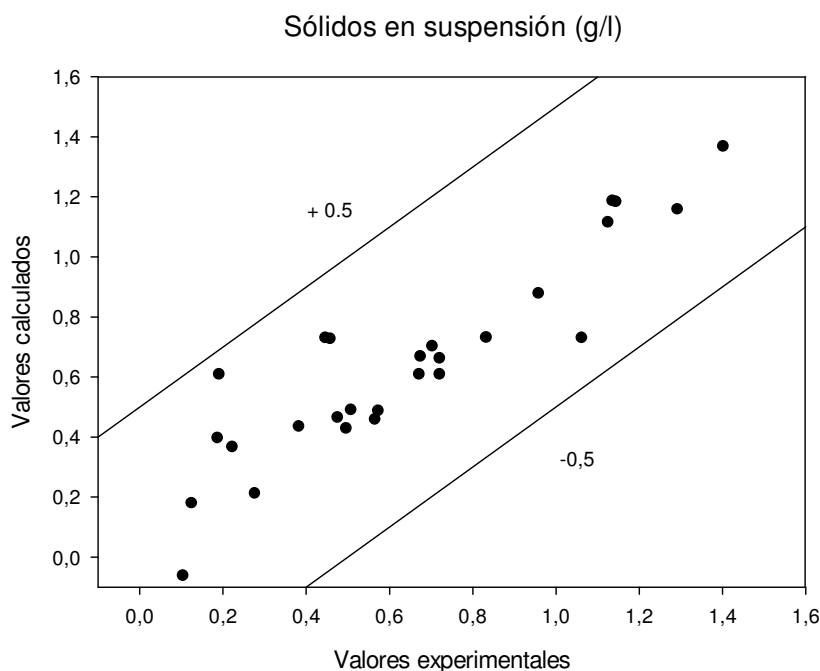


Figura VI.3.175. Contenido en sólidos en suspensión de las pastas de olivo blanqueadas con la mezcla de de perborato sódico y ácido peracético en una sola etapa calculados mediante la ecuación 6.136., frente a los valores experimentales

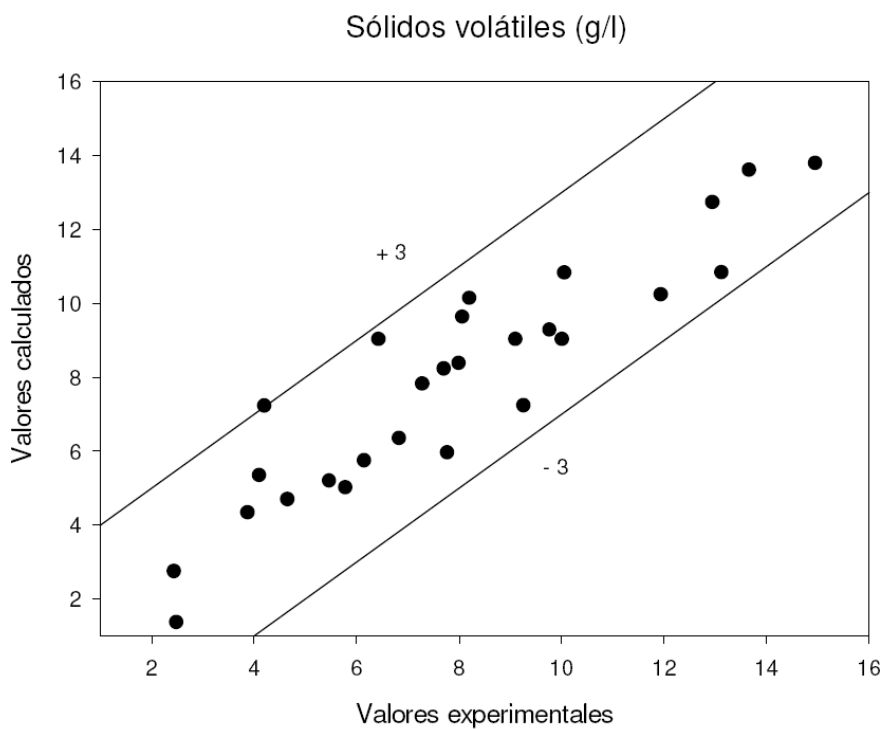


Figura VI.3.176. Contenido en sólidos volátiles en las lejías residuales de las pastas de olivo blanqueadas con la mezcla de de perborato sódico y ácido peracético en una sola etapa calculados mediante la ecuación 6.138., frente a los valores experimentales

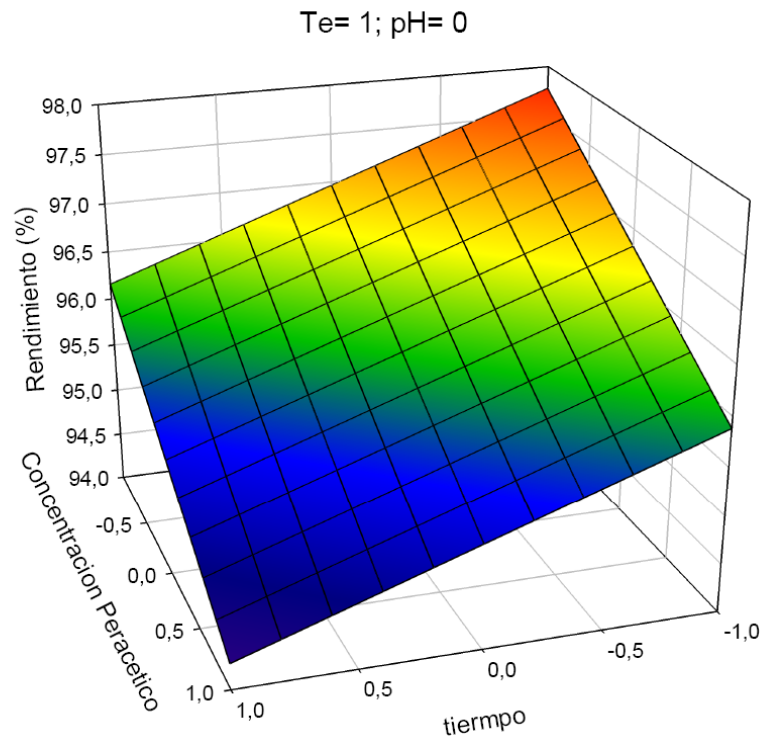


Figura VI.3.177. Variación del rendimiento de las pastas de olivo blanqueadas con la mezcla de perborato sódico y ácido peracético en una sola etapa, con la concentración del peracético y el tiempo, manteniendo otras variables independientes en sus valores óptimos

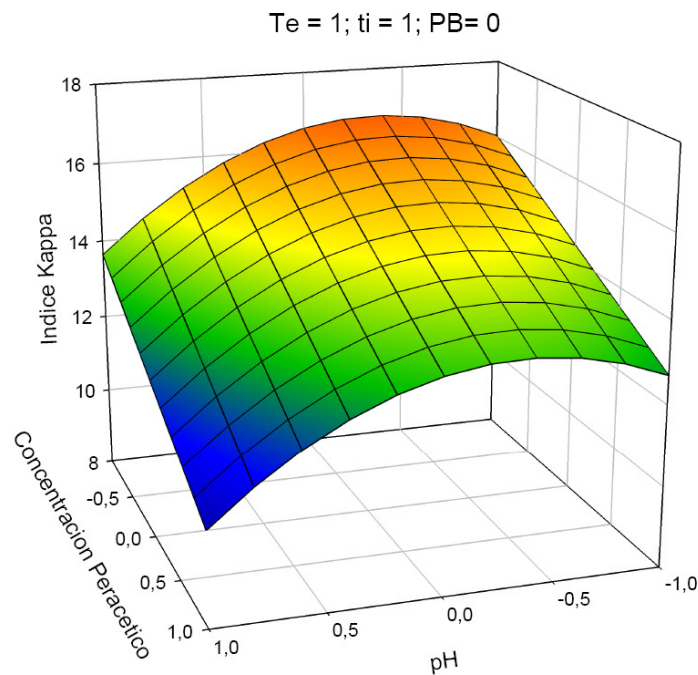


Figura VI.3.178. Variación del índice Kappa de las pastas de olivo blanqueadas con la mezcla de perborato sódico y ácido peracético en una sola etapa, con la concentración de peracético y el pH, manteniendo otras variables independientes en sus valores óptimos

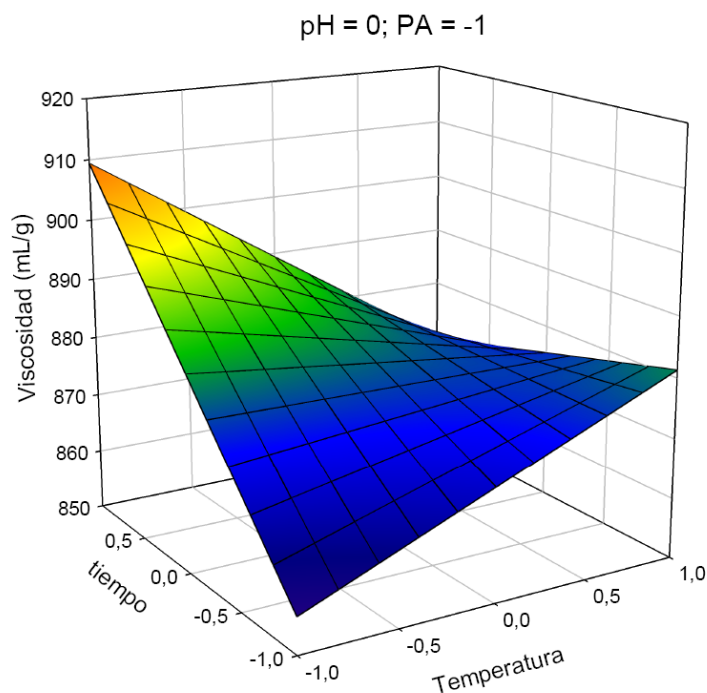


Figura VI.3.179. Variación de la viscosidad de las pastas de olivo blanqueadas con la mezcla de perborato sódico y ácido peracético en una sola etapa, con el tiempo y la temperatura manteniendo otras variables independientes en sus valores óptimos

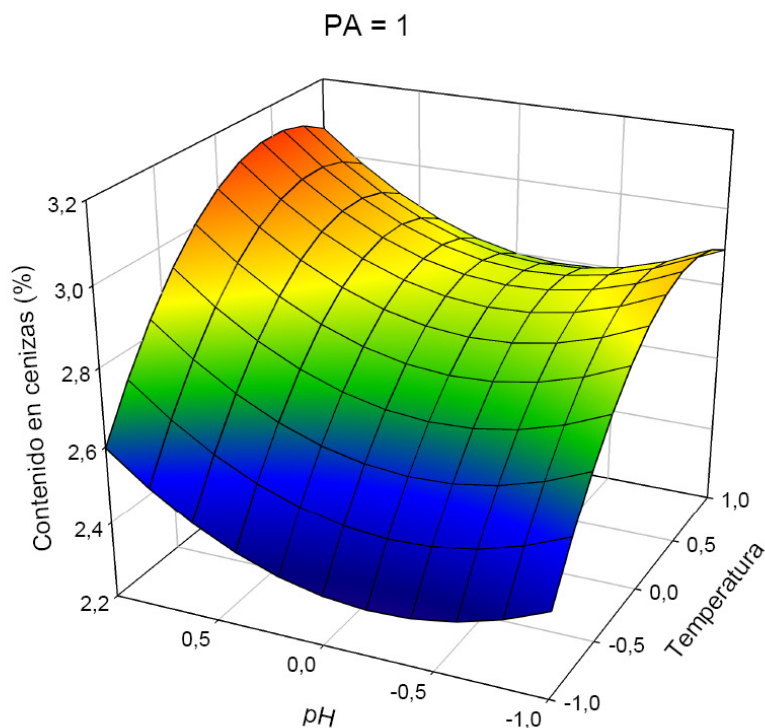


Figura VI.3.180. Variación del contenido en cenizas de las pastas de olivo blanqueadas con la mezcla de perborato sódico y ácido peracético en una sola etapa, con el pH y la temperatura, manteniendo otras variables independientes en sus valores óptimos

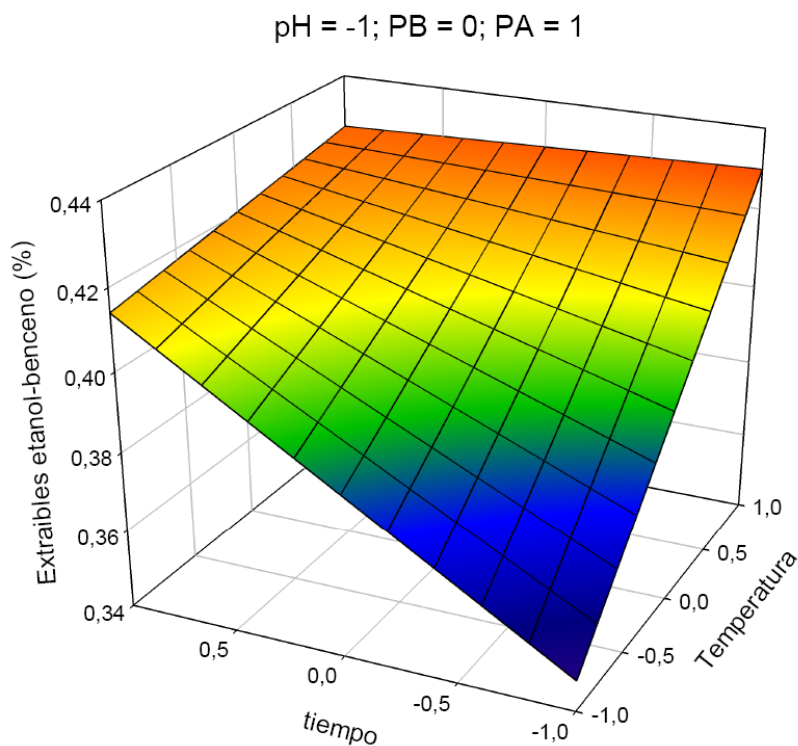


Figura VI.3.181. Variación del contenido en extraíbles etanol-benceno de las pastas de olivo blanqueadas con la mezcla de perborato sódico y ácido peracético, con el tiempo y la temperatura, manteniendo otras variables independientes en sus valores óptimos

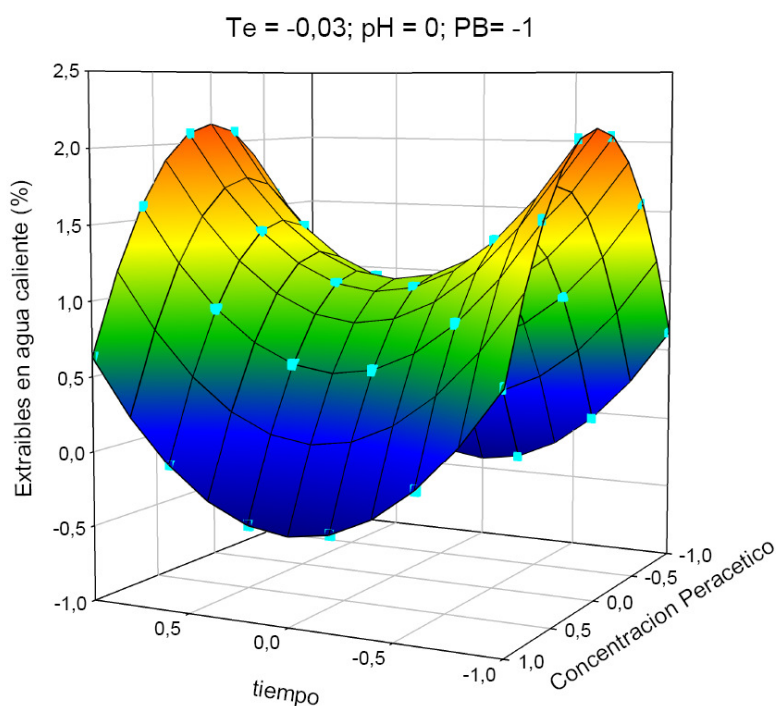


Figura VI.3.182. Variación del contenido en extraíbles en agua caliente de las pastas de olivo blanqueadas con la mezcla de perborato sódico y ácido peracético en una sola etapa, con el tiempo y la concentración de peracético manteniendo otras variables independientes en sus valores óptimos

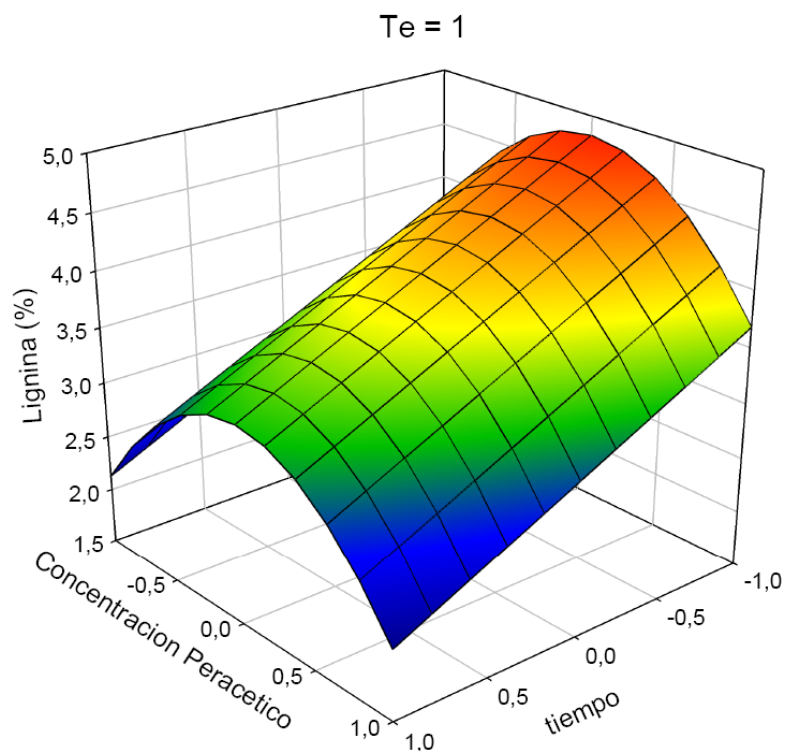


Figura VI.3.183. Variación del contenido en lignina de las pastas de olivo blanqueadas con la mezcla de perborato sódico y ácido peracético en una sola etapa, con la concentración de peracético y el tiempo manteniendo otras variables independientes en sus valores óptimos

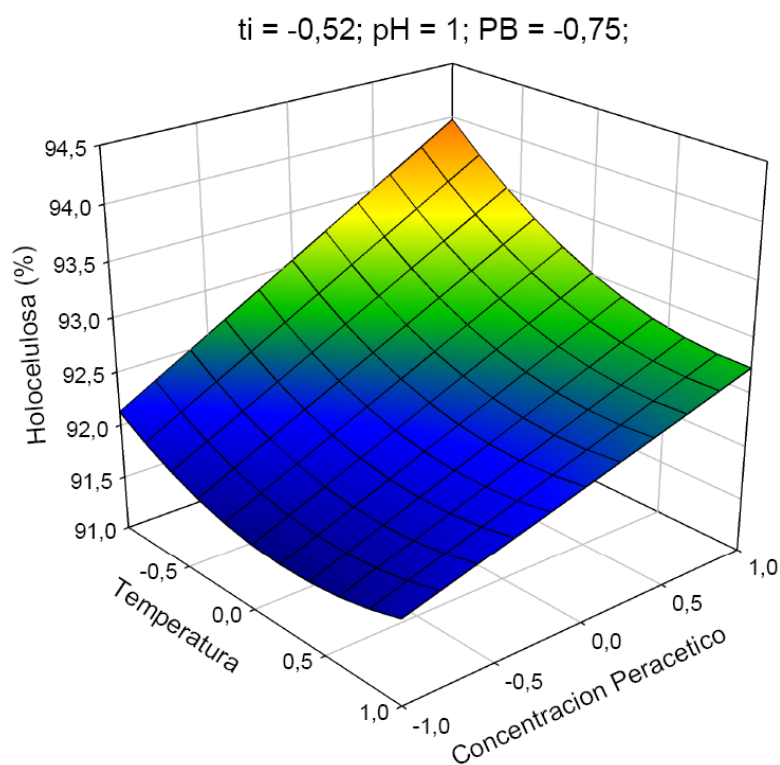


Figura VI.3.184. Variación del contenido en holocelulosa de las pastas de olivo blanqueadas con la mezcla de perborato sódico y ácido peracético en una sola etapa, con la temperatura y la concentración de peracético, manteniendo otras variables independientes en sus valores óptimos

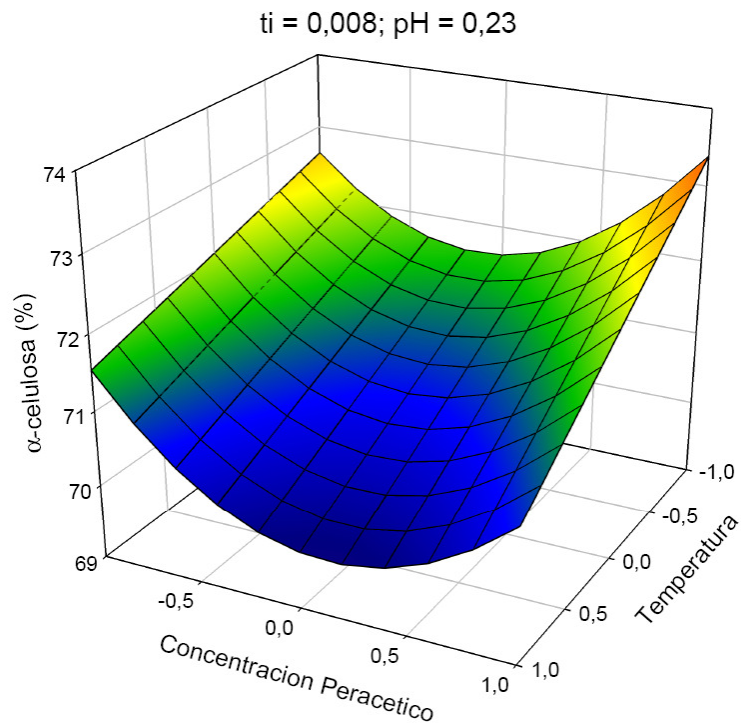


Figura VI.3.185. Variación del contenido en α -celulosa de las pastas de olivo blanqueadas con la mezcla de perborato sódico y ácido peracético en una sola etapa, con la concentración de peracético y la temperatura, manteniendo otras variables independientes en sus valores óptimos

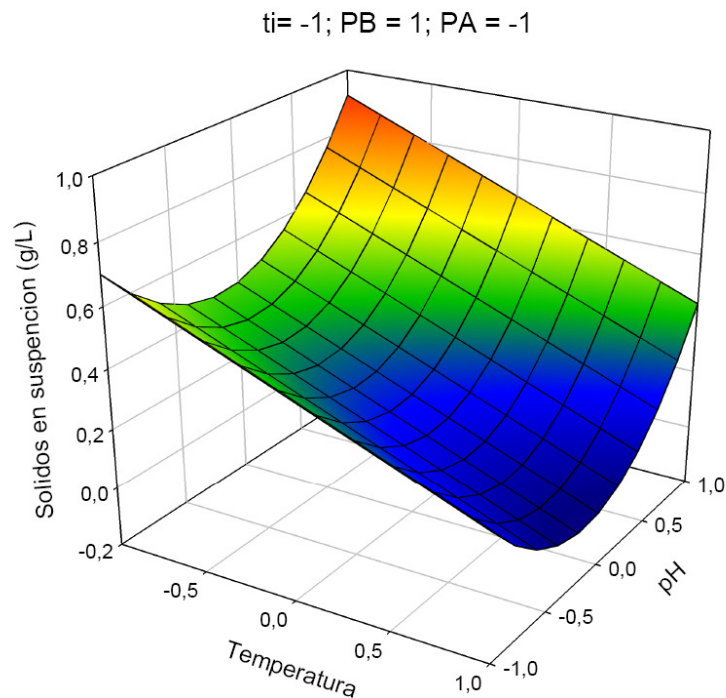


Figura VI.3.186. Variación del contenido en sólidos en suspensión en las lejías residuales del blanqueo de las pastas de olivo con la mezcla de perborato sódico y ácido peracético en una sola etapa, con la temperatura y el pH, manteniendo otras variables independientes en sus valores óptimos

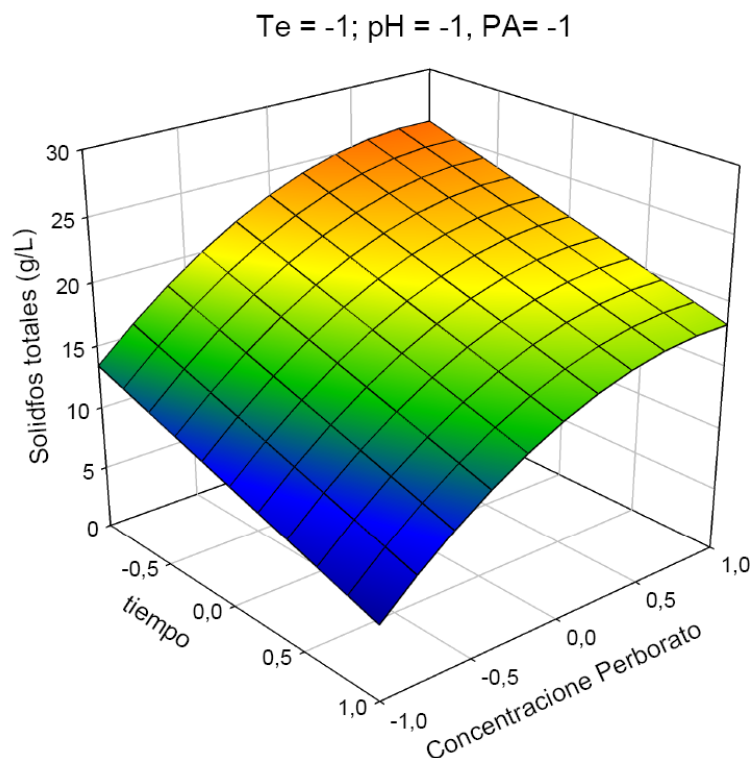


Figura VI.3.187. Variación del contenido en sólidos totales en las lejías residuales del blanqueo de las pastas de olivo con la mezcla de perborato sódico y ácido peracético en una sola etapa, con el tiempo y la concentración de perborato, manteniendo otras variables independientes en sus valores óptimos

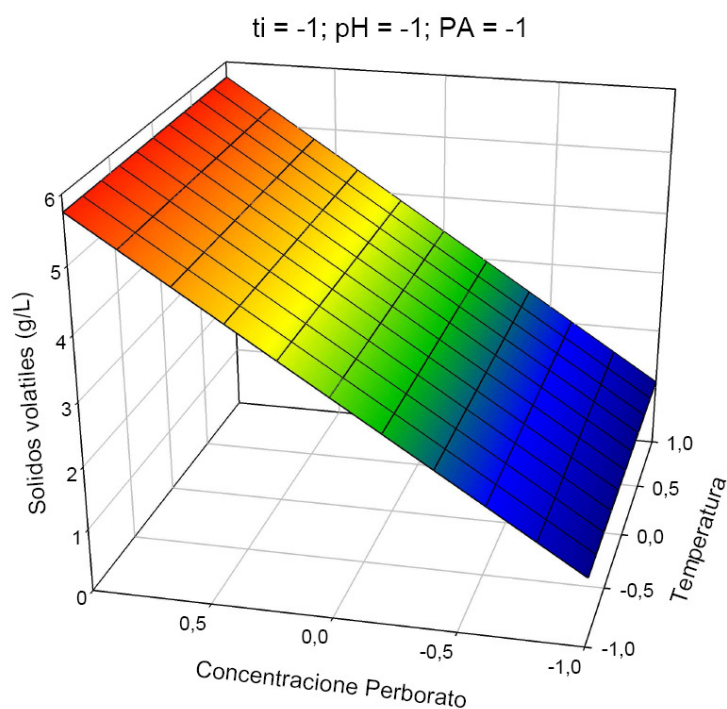


Figura VI.3.188. Variación del contenido en sólidos volátiles en las lejías residuales del blanqueo de las pastas de olivo con la mezcla de perborato sódico y ácido peracético en una sola etapa, con la concentración de perborato y la temperatura manteniendo otras variables independientes en sus valores óptimos

VI.3.3.2. Estudios de efecto de refinado sobre las propiedades de las pastas blanqueadas y de hojas de papel correspondientes

De modo similar que en los apartados precedentes (VI.3.2.1. y VI.3.2.2.), se procede a los estudios de varios diseños que consideran la influencia del proceso de refinado sobre las pastas de podas de olivo blanqueadas con la mezcla de ácido peracético y perborato sódico y sobre las propiedades de las hojas de papel correspondientes.

En todos los casos se utilizan las pastas blanqueadas con las mezclas de perborato sódico y ácido peracético en una sola etapa, analizadas en el apartado anterior (VI.3.3.1.).

Con el fin de encontrar la influencia del proceso de refinado sobre las propiedades de pastas y de las hojas de papel correspondientes (grado de refino, blancura, índice de desgarrar, índice de estallido, alargamiento, longitud de ruptura), se ha realizado 5 tipos de distintos modelos de diseños factoriales de experimentos sometiendo las pastas provenientes de los 27 experimentos realizados en los estudios de blanqueo de pastas de podas de olivo a la etanolamina con la mezcla de perborato sódico y peróxido de hidrógeno al tratamiento mecánico de 0, 500, 750 y/o 100 revoluciones PFI, tal y como se detalla en el apartado VI.3.

VI.3.2.2.1. Propiedades las pastas y de hojas de papel sin refino (Modelo 0)

Los valores considerados de las pastas refinadas a 0 PFI (**Modelo 0**), para las variables independientes de operación elegidas (temperatura, tiempo de proceso, pH y concentración de ácido peracético y perborato sódico), para los veintisiete experimentos que requiere el diseño factorial de experimentos seguido, se presentan en la tabla VI.3.63. del apartado anterior VI.3.3.1. Estos valores corresponden a los valores normalizados que se presentan en la tabla VI.3.64 del mismo apartado.

Los resultados obtenidos para las variables que caracterizan a las pastas celulósicas obtenidas y a las hojas de papel correspondientes (grado de refino, índice de blancura, índice de desgarrar, índice de estallido, alargamiento, longitud de ruptura) para el Modelo 0, se presentan en la tabla VI.3.69.

Los valores presentados en dichas tablas difieren en menos del 5% de sus valores medios, obtenidos en tres determinaciones distintas en otros tantos experimentos, en cada caso.

La selección de los términos estadísticamente significativos del modelo polinómico utilizado se desarrolla con el criterio de poseer un valor de F (de Snedecor) mayor de 4 y un nivel significación “p” asociado al t-Student, considerando que los intervalos de confianza al 95% para los coeficientes de cada variable o parámetro constante de los modelos, no incluyan al cero.

De modo similar que en los apartados precedentes, al ajustar los datos experimentales a un modelo polinómico de segundo grado, mediante un programa de regresión múltiple, se encuentra las siguientes ecuaciones que relacionan las variables de operación con las que caracterizan las propiedades de las pastas y de hojas de papel:

$$\begin{aligned}
 \text{SR} &= 20.1037 + 0.3611X_{Ti} - 0.2917X_{PB} + 0.6528X_{PA} - 0.9667X_{Ti}^2 + 1.1583X_{pH}^2 - 0.4219X_{Te}X_{pH} & 6.139 \\
 \text{IB} &= 63.8617 + 1.6757X_{Te} + 2.6279X_{Ti} + 1.1702X_{pH} + 3.5203X_{PA} + 1.5307X_{pH}^2 - 0.7313X_{PB}X_{PA} & 6.140. \\
 \text{ID} &= 1.3899 + 0.0329X_{Te} + 0.1603X_{Ti} + 0.1064X_{PA} + 0.1385X_{Te}^2 - 0.2159X_{pH}^2 + 0.1645X_{PB}^2 - 0.1439X_{PA}^2 - & 6.141. \\
 & 0.0955X_{Te}X_{pH} - 0.0407X_{Ti}X_{PB} - 0.1017X_{Ti}X_{PA} + 0.0855X_{pH}X_{PA} + 0.1362X_{PB}X_{PA} \\
 \text{LR} &= 1938.2830 + 30.0959X_{Te} + 61.7414X_{PA} + 42.3466X_{Te}^2 - 95.9223X_{Ti}^2 + 153.3280X_{pH}^2 - 38.6291X_{PA}^2 - & 6.142. \\
 & 27.0240X_{Te}X_{Ti} - 27.9965X_{Te}X_{PA} - 23.3924X_{Ti}X_{pH} - 31.1024X_{Ti}X_{PB} + 61.0128X_{pH}X_{PB} - 36.9819X_{PB}X_{PA} \\
 \text{IE} &= 1.1440 - 0.0434X_{Te} + 0.0796X_{Ti} + 0.0617X_{pH} + 0.1265X_{PA} + 0.1262X_{Te}^2 - 0.1965X_{PA}^2 - 0.0320X_{Te}X_{Ti} - & 6.143 \\
 & 0.0759X_{Te}X_{pH} - 0.0571X_{Ti}X_{pH} - 0.0490X_{Ti}X_{PB} - 0.0458X_{Ti}X_{PA} - 0.0713X_{pH}X_{PB} + 0.0626X_{PB}X_{PA} \\
 \text{AL} &= 1.5532 + 0.0437X_{Ti} - 0.0502X_{PB} + 0.0371X_{PA} - 0.1126X_{Te}^2 - 0.1087X_{Ti}^2 + 0.1281X_{PB}^2 - 0.0333X_{Te}X_{PB} - & 6.144 \\
 & 0.0328X_{Ti}X_{PB} - 0.0362X_{pH}X_{PA}
 \end{aligned}$$

Donde SR representa el grado de refino ($^{\circ}\text{SR}$), IB la blancura (%), ID el índice de desgarró (mNm^2/g) LR la longitud de ruptura (m), IE el índice de estallido (kN/g), AL el alargamiento (%). X_{Te} la temperatura normalizada, X_{Ti} el tiempo de proceso normalizado, X_{pH} el pH normalizado, X_{PB} la concentración de perborato sódico normalizada y X_{PA} la concentración de ácido peracético normalizada.

Los valores estimados mediante las ecuaciones anteriores, en la mayoría de los casos, reproducen los resultados experimentales de las distintas variables dependientes consideradas para las pastas, con errores menores del 3% para la longitud de ruptura, del 4% para la blancura, del 5% para el grado de refino, el alargamiento, el índice de desgarró y el índice de estallido. Esos resultados se puede observar en las figuras VI.3.189-VI.3.194.

En la tabla VI.3.70. se presentan los valores de F de Snedecor, los mayores de p, los menores de t de Student, r múltiple y r cuadrado para las ecuaciones anteriores.

De forma semejante a los estudios anteriormente analizados, en la tabla VI.3.71., se determina los valores óptimos y los correspondientes valores requeridos para las variables independientes, encontrados al utilizar la programación no lineal múltiple, mediante el método de More y Toraldo señalado antes.

En la tabla VI.3.72., se muestran los valores de los porcentajes de desviaciones máximas respecto a sus valores óptimos calculados para las variables dependientes consideradas. De este modo se puede determinar qué variables independientes influyen en mayor o menor medida sobre las variables dependientes consideradas.

De la observación de la tabla anterior y de las figuras VI.3.195. a VI.3.200., podemos de forma general derivar, que el tiempo repercute en la mayor medida sobre los valores del índice de desgarró (26,02%), y del alargamiento (10,91%), siendo este último casi igualmente sensible a

los cambios del valor concentración de perborato (10,39%). Se observa que el pH es la variable mas influyente sobre el valor de índice de estallido (25,69%), mientras que la concentración de ácido peracético es la variable que en la mayor medida determina los cambios de los valores de la blancura (11,32%) y de la longitud de ruptura (11,16%). Asimismo, se puede constatar que la oscilación del valor de la concentración de perborato sódico muestra la limitada influencia sobre el valor de la blancura (1,95%).

El valor mínimo del grado de refino (17,79 °SR), se alcanza operando con valor bajo (-1) o alto (1) de temperatura, valores bajos (-1) de tiempo, concentración de peracético, un valor medio de pH (-0,18) o (0,18), y un valor alto de perborato sódico. En la gráfica VI.3.195. se pueden observar los cambios del valor del grado de refino en función del tiempo y del pH del proceso, manteniendo otras variables de operación en sus valores óptimos.

De la observación de la tabla VI.3.67., y de las ecuaciones 6.140., se puede deducir que para obtener el valor óptimo de la blancura (75,12%), he de operar con valores altos de temperatura, tiempo, pH y concentración de peracético y valor bajo (-1) de concentración de perborato sódico, siendo la concentración de peracético y el tiempo las variables que generan el mayor cambio de esta variable dependiente, tal y como se puede observar en la figura VI.3.196.

En relación a las características de resistencia de las hojas de papel, de acuerdo con la tabla VI.3.67. y con las ecuaciones 6.141. a 6.144. para lograr los valores máximos de índice de desgarro, longitud de ruptura, alargamiento, e índice de estallido he de mantener la concentración de perborato sódico en sus valores bajos (-1).

De forma más detallada el valor óptimo del índice de desgarro (1,98 mNm²/g), se consigue actuando además de lo indicado anteriormente, con temperatura y tiempo altos (1), pH medio bajo (-0,33) y concentración de ácido peracético baja (-0,56). Además, para obtener los valores máximos de la longitud de ruptura (2270,28 m) y alargamiento (1,82%), la concentración de ácido peracético he de ser alta (1), Además del tiempo medio alto (0,35), la temperatura media (0,15) para el alargamiento, y del tiempo medio alto (0,42) y la temperatura baja (-1) para la longitud en ruptura. En las figuras VI.3.198. y VI.3.199. se puede estimar los cambios de los valores del alargamiento y de la longitud de ruptura en función de las variables mas influyentes, manteniendo las otras en sus valores óptimos.

El máximo índice de estallido (1,63 kN/g), aparte de lo previamente señalado, se alcanza elevando el tiempo y pH del proceso (1), en temperatura baja (-1) y con el valor medio (0,05) de la concentración de ácido peracético y bajo (-1) de la concentración de perborato. En la figura VI.3.200., se ha representado el cambio de los valores del índice de estallido en función de la temperatura y del pH, manteniendo otras variables en sus valores óptimos. Se puede observar que el aumento del valor del índice de estallido se produce a medida que disminuye la

temperatura del blanqueo y aumenta el pH, siendo el valor mínimo para la temperatura medio baja (-0,26) y pH bajo (-1).

Tabla VI.3.69.. Valores experimentales de las propiedades de las pastas y de las hojas de papel obtenidas en el blanqueo de las pastas de podas de olivo a la etanolamina con la mezcla de ácido peracético y perborato sódico, refinadas a 0 revoluciones PFI (Modelo 0)

| Ensayo | IB | ID | LR | IE | AL | SR |
|--------|-------|------|---------|------|------|-------|
| 1 | 73,56 | 1,63 | 2017,84 | 0,99 | 1,39 | 20,00 |
| 2 | 64,26 | 1,53 | 1916,45 | 1,17 | 1,69 | 20,00 |
| 3 | 66,25 | 1,54 | 1896,97 | 1,00 | 1,29 | 19,75 |
| 4 | 73,43 | 1,41 | 2196,89 | 1,17 | 1,62 | 22,50 |
| 5 | 62,89 | 0,78 | 2191,88 | 0,75 | 1,35 | 19,00 |
| 6 | 70,01 | 1,26 | 2071,37 | 1,20 | 1,49 | 21,50 |
| 7 | 64,53 | 1,62 | 1982,60 | 1,24 | 1,51 | 20,75 |
| 8 | 60,09 | 1,26 | 1957,22 | 0,77 | 1,44 | 19,50 |
| 9 | 65,05 | 1,29 | 1952,03 | 1,03 | 1,48 | 20,50 |
| 10 | 70,04 | 1,57 | 2081,37 | 1,47 | 1,55 | 22,00 |
| 11 | 69,12 | 1,37 | 1988,70 | 1,31 | 1,48 | 21,00 |
| 12 | 60,59 | 1,62 | 1980,86 | 1,09 | 1,48 | 19,75 |
| 13 | 66,17 | 1,69 | 2087,32 | 1,43 | 1,50 | 21,00 |
| 14 | 58,01 | 1,06 | 1762,99 | 1,11 | 1,39 | 20,00 |
| 15 | 55,62 | 0,79 | 1801,28 | 0,67 | 1,23 | 18,00 |
| 16 | 64,74 | 0,94 | 2093,90 | 0,81 | 1,44 | 20,00 |
| 17 | 66,64 | 1,46 | 2015,51 | 1,18 | 1,52 | 20,00 |
| 18 | 62,18 | 1,57 | 1956,57 | 1,33 | 1,40 | 21,25 |
| 19 | 65,97 | 1,58 | 1856,43 | 1,23 | 1,54 | 19,25 |
| 20 | 58,91 | 1,24 | 1839,11 | 1,06 | 1,39 | 18,50 |
| 21 | 69,06 | 1,11 | 2121,35 | 1,12 | 1,48 | 21,00 |
| 22 | 63,65 | 1,21 | 2072,69 | 1,09 | 1,51 | 21,00 |
| 23 | 65,91 | 1,57 | 1917,64 | 1,19 | 1,68 | 20,00 |
| 24 | 62,59 | 1,52 | 1920,35 | 1,21 | 1,73 | 20,00 |
| 25 | 66,58 | 1,39 | 1930,59 | 1,04 | 1,55 | 19,50 |
| 26 | 62,04 | 1,09 | 1879,55 | 0,82 | 1,53 | 20,00 |
| 27 | 63,93 | 1,40 | 1944,39 | 1,15 | 1,60 | 20,50 |

IB: Blancura (%), ID: Índice de desgarro (mNm²/g), (%), LR: Longitud de ruptura (m), IE: Índice de estallido (kN/g), AL: Alargamiento (%), SR: Grado de refinado (°SR)

Tabla VI.3.70. Valores de parámetros estadísticos para las ecuaciones que relacionan las variables dependientes de las pastas blanqueadas con las variables de operación

| Variable dependiente | Parámetros estadísticos | | | | |
|----------------------|-------------------------|--------|----------------|---------|----------------|
| | F de Snedecor | P < | T de Student > | R mult. | R ² |
| SR | 9,067 | 0,0497 | 2,09 | 0,8551 | 0,7312 |
| IB | 36,2229 | 0,0544 | 2,04 | 0,9569 | 0,9157 |
| ID | 47,768 | 0,0217 | 2,58 | 0,988 | 0,9762 |
| LR | 27,5108 | 0,0597 | 2,05 | 0,9794 | 0,9593 |
| IE | 27,5376 | 0,0316 | 2,41 | 0,9823 | 0,965 |
| AL | 7,7096 | 0,0532 | 2,08 | 0,8962 | 0,8032 |

Tabla VI.3.71. Valores de las variables de operación en el blanqueo, para obtener valores óptimos para las variables dependientes relacionadas con las pastas blanqueadas.

| Variable dependiente | Valor óptimo de la variable dependiente (máximo o mínimo*) | Valores normalizados de las variables independientes para obtener valores óptimos de las variables dependientes | | | | |
|----------------------|--|---|----------|----------|----------|----------|
| | | X_{Te} | X_{ti} | X_{pH} | X_{PB} | X_{PA} |
| SR* | 17,79 | -1 | -1 | -0,18 | 1 | -1 |
| IB | 75,12 | 1 | 1 | 1 | -1 | 1 |
| ID | 1,98 | 1 | 1 | -0,33 | -1 | -0,56 |
| LR | 2270,28 | -1 | 0,42 | -1 | -1 | 1 |
| IE | 1,63 | -1 | 1 | 1 | -1 | 0,05 |
| AL | 1,82 | 0,15 | 0,35 | -1 | -1 | 1 |

Tabla VI.3.72. Valores de las variaciones máximas de las variables dependientes al cambiar una variable de operación manteniendo los restantes en sus valores óptimos, expresados como porcentaje de desviación respecto al óptimo

| Variable dependiente | Valores normalizados de las variables independientes para obtener las desviaciones máxima de las variables dependientes respecto al óptimo, al variar una variable de operación manteniendo las restantes en sus valores óptimos | | | | |
|----------------------|--|----------|----------|----------|----------|
| | X_{Te} | X_{ti} | X_{pH} | X_{PB} | X_{PA} |
| SR | 0,86% | 7,65% | 9,10% | 3,28% | 7,34% |
| IB | 4,46% | 7,00% | 3,89% | 1,95% | 11,32% |
| ID | 10,64% | 26,02% | 19,33% | 12,57% | 9,60% |
| LR | 2,30% | 8,58% | 9,71% | 8,63% | 11,16% |
| IE | 19,85% | 12,47% | 25,69% | 8,41% | 16,17% |
| AL | 8,15% | 10,91% | 3,98% | 10,39% | 8,05% |

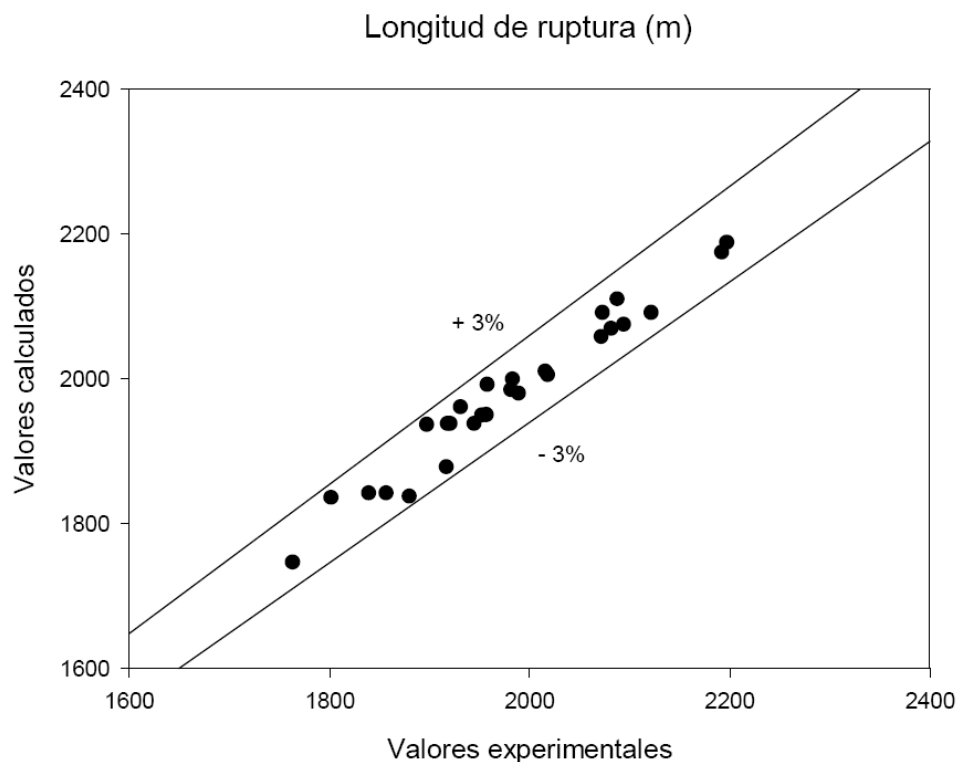


Figura VI.3.189. Longitud de ruptura de las pastas de olivo blanqueadas con la mezcla de perborato sódico y ácido peracético en una sola etapa calculados mediante la ecuación 6.142., frente a los valores experimentales

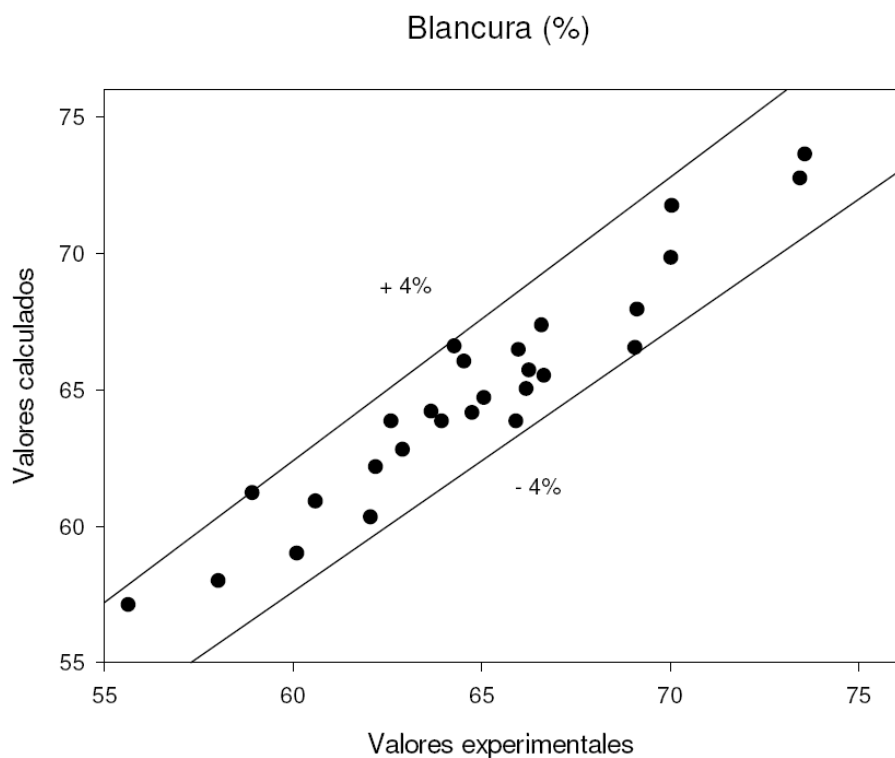


Figura VI.3.190. Blancura de las pastas de olivo blanqueadas con la mezcla de con la mezcla de perborato sódico y ácido peracético en una sola etapa calculados mediante la ecuación 6.140., frente a los valores experimentales

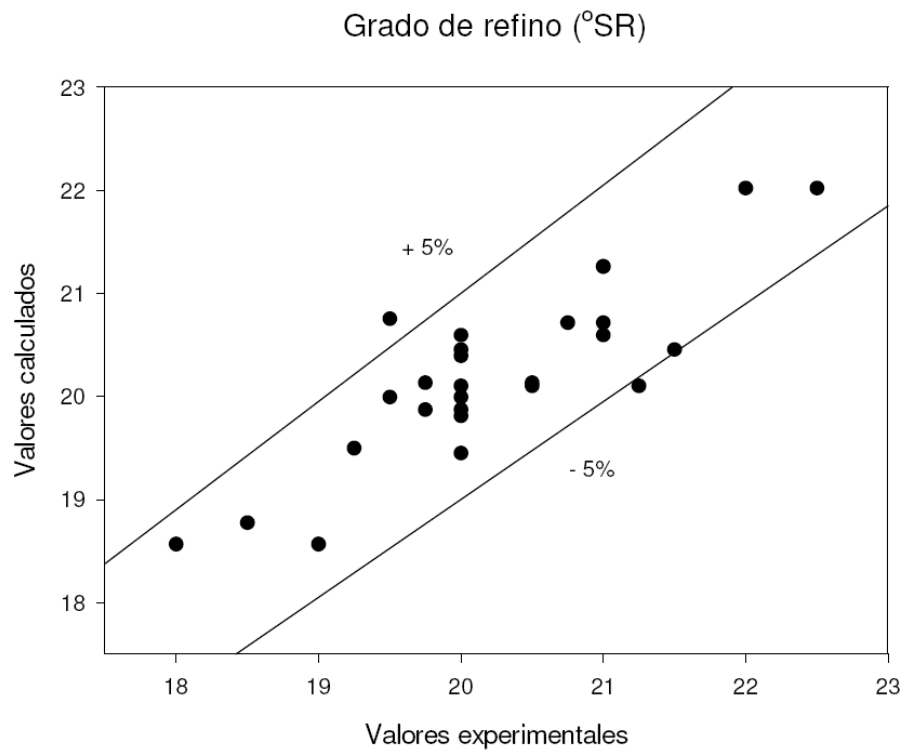


Figura VI.3.191. Grado de refino de las pastas de olivo blanqueadas con la mezcla de perborato sódico y ácido peracético en una sola etapa calculados mediante la ecuación 6.139., frente a los valores experimentales

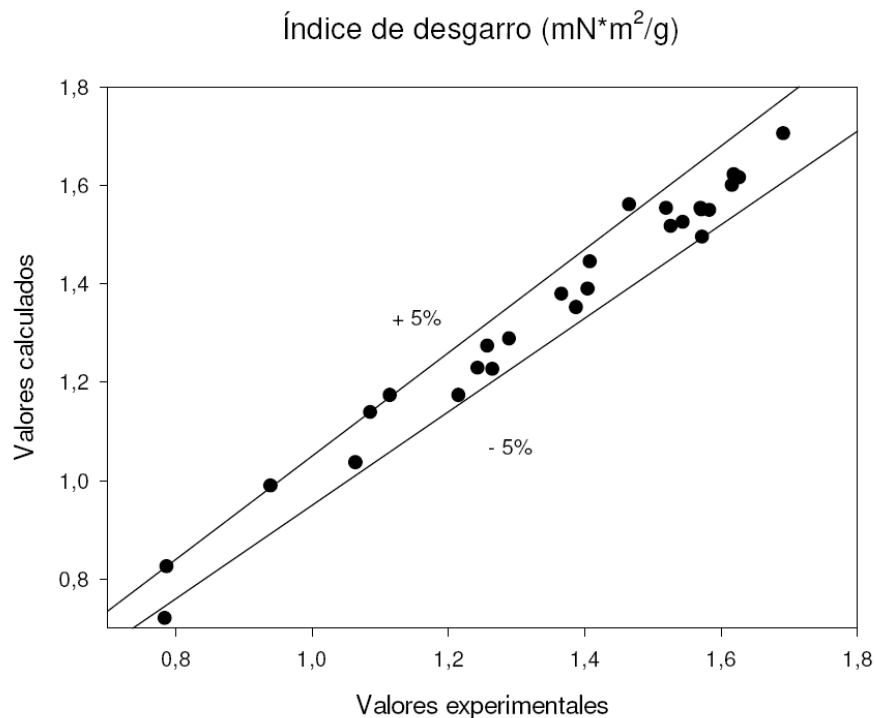


Figura VI.3.192. Índice de desgarro de las pastas de olivo blanqueadas con la mezcla de perborato sódico y ácido peracético en una sola etapa calculados mediante la ecuación 6.141., frente a los valores experimentales

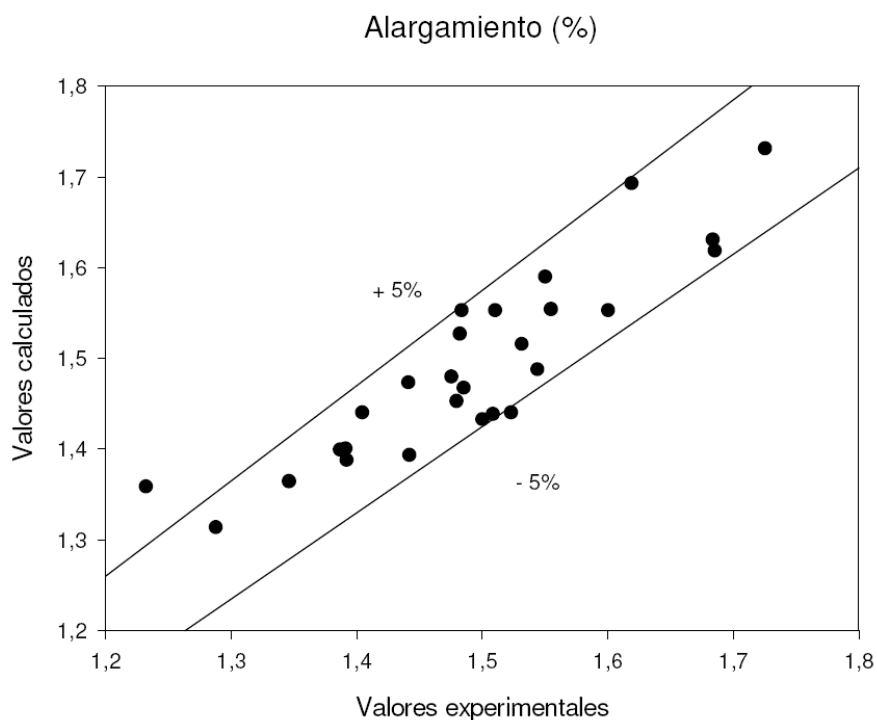


Figura VI.3.193. Alargamiento de las pastas de olivo blanqueadas con la mezcla de perborato sódico y ácido peracético en una sola etapa calculados mediante la ecuación 6.144., frente a los valores experimentales

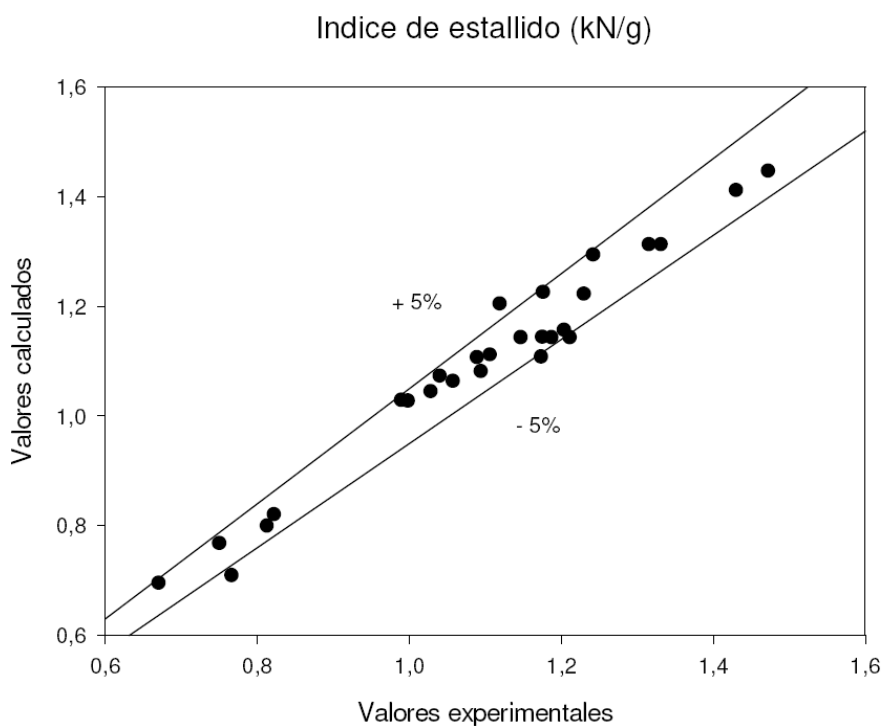


Figura VI.3.194. Índice de estallido de las pastas de olivo blanqueadas con la mezcla de perborato sódico y ácido peracético en una sola etapa calculados mediante la ecuación 6.143., frente a los valores experimentales

Te = -1; PB = 1; PA = -1

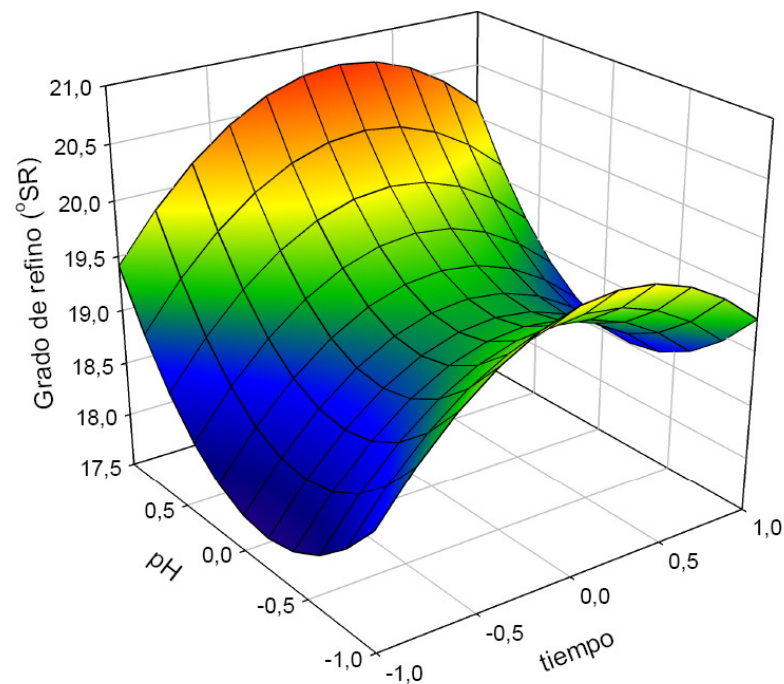


Figura VI.3.195. Variación del grado de refino de las pastas de olivo a la etanolamina blanqueadas con la mezcla de ácido peracético y perborato sódico en una sola etapa, con el tiempo y el pH, manteniendo otras variables independientes en sus valores óptimos (Modelo 0)

Te = 1; pH = 1; PB = -1

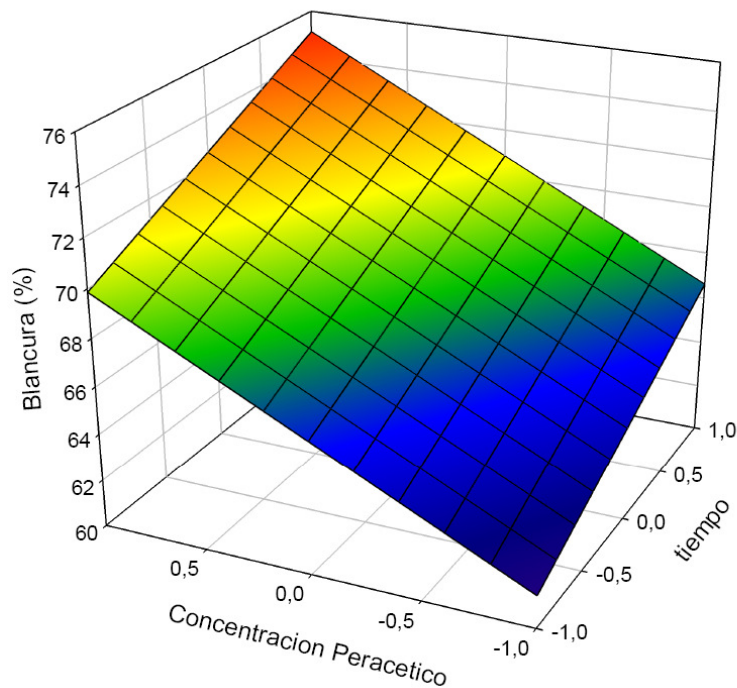


Figura VI.3.196. Variación de la blancura de las pastas de olivo a la etanolamina blanqueadas con la mezcla de ácido peracético y perborato sódico en una sola etapa, con la concentración de peracético y el tiempo, manteniendo otras variables independientes en sus valores óptimos (Modelo 0)

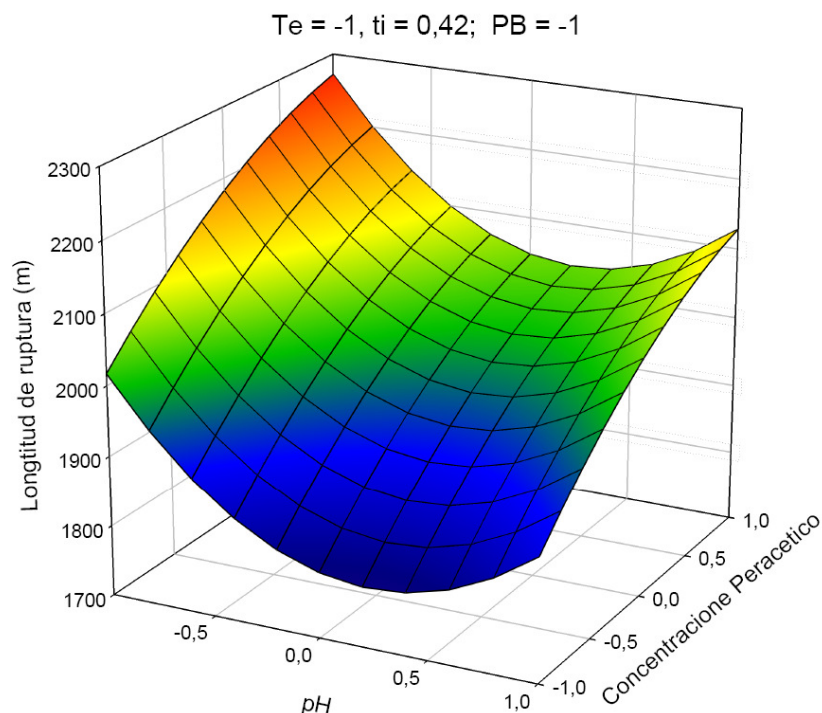


Figura VI.3.197. Variación de la longitud de ruptura de las hojas de papel obtenidas a partir de las pastas de olivo a la etanolamina blanqueadas con la mezcla de ácido peracético y perborato sódico en una sola etapa, con la concentración de peracético y el pH, manteniendo otras variables independientes en sus valores óptimos (Modelo 0)

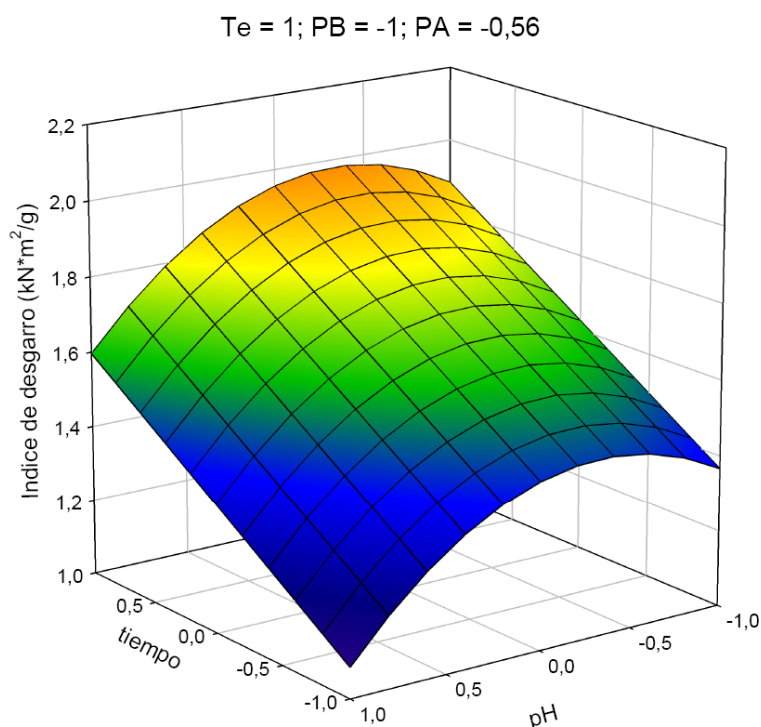


Figura VI.3.198. Variación del índice de desgarro de las hojas de papel obtenidas a partir de las pastas de olivo a la etanolamina blanqueadas con la mezcla de ácido peracético y perborato sódico en una sola etapa, con el tiempo y el pH, manteniendo otras variables independientes en sus valores óptimos (Modelo)

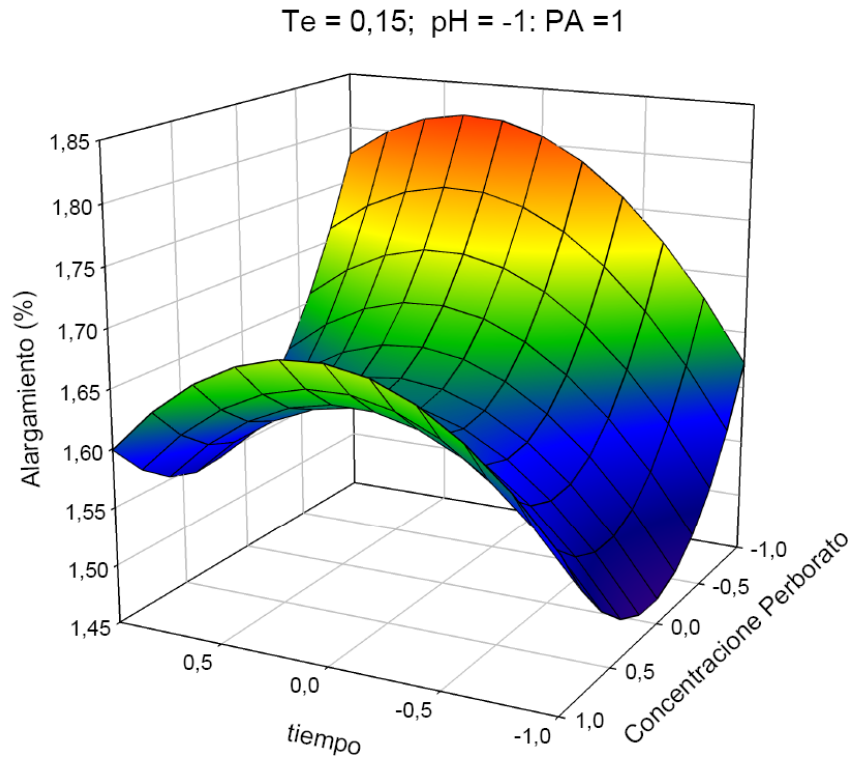


Figura VI.3.199. Variación del alargamiento de las hojas de papel obtenidas a partir de las pastas de olivo a la etanolamina blanqueadas con la mezcla de ácido peracético y perborato sódico en una sola etapa, con el tiempo y la concentración de perborato, manteniendo otras variables independientes en sus valores óptimos (Modelo 0)

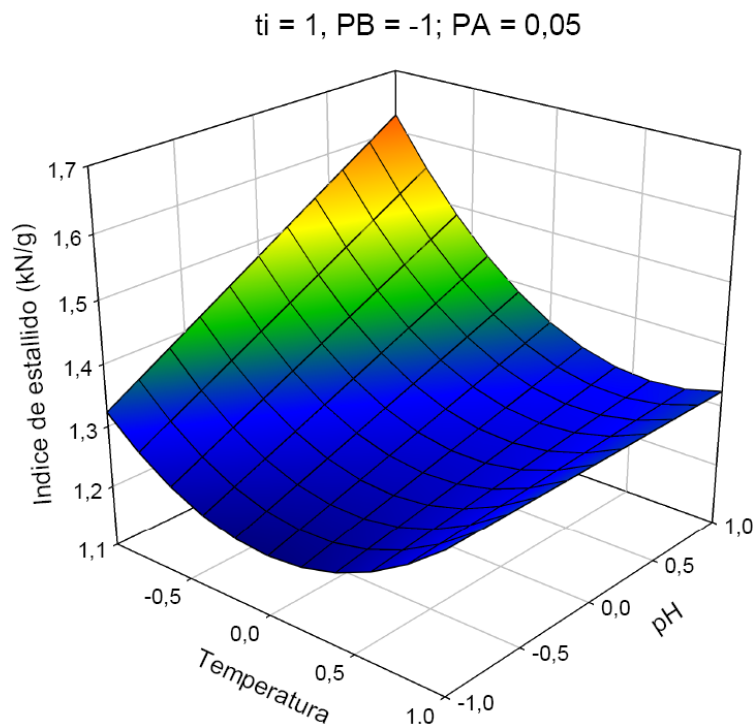


Figura VI.3.200. Variación del índice de estallido de las hojas de papel obtenidas a partir de las pastas de olivo a la etanolamina blanqueadas con la mezcla de ácido peracético y perborato sódico en una sola etapa, con la temperatura y el pH, manteniendo otras variables independientes en sus valores óptimos (Modelo 0)

VI. 3.3.2.2.1. Condiciones de operación más favorables

Con el objetivo de proporcionar una propuesta tendente a obtener las condiciones de operación aptas para proporcionar las pastas blanqueadas sin refinado (Modelo 0), así como las hojas de papel correspondientes, con buenas propiedades (rendimiento, índice kappa, viscosidad, grado de refino, blancura, equivalente de consumo de reactivo de blanqueo, contenidos en: cenizas, extraíbles etanol-benceno, extraíbles en agua caliente, lignina, holocelulosa y α -celulosa, grado de refino, blancura, índice de desgarro, índice de estallido, alargamiento, longitud de ruptura), respectando a la vez el medioambiente y ahorrando los costes del proceso, se procede de forma similar a lo indicado en los párrafos precedentes

Atendiendo a la conjunción de la tabla VI.3.67. y VI.3.68., del apartado VI.3.3.1, y de las tablas VI.3.71. y VI.3.72., y del conjunto de las figuras analizadas que muestran el cambio del valor de la variable dependiente en función de las independientes, manteniendo otras variables en sus valores óptimos, pueden proponerse varias alternativas para los valores de las variables de operación, de manera que se obtengan pastas y hojas de papel con características no muy alejadas de sus valores óptimos, y al mismo tiempo se reduzca el consumo de energía, reactivos y capital inmovilizado para las instalaciones industriales, al operar con valores de temperatura, tiempo, pH y concentraciones de peróxido de hidrógeno y peracético menores que los máximos considerados:

- A)** Valores de la temperatura bajos (-1), del tiempo altos (1), del pH altos (0,8), de la concentración de perborato bajos (-1), y de la de concentración de peracético altos (0,71)
- B)** Valores de la temperatura medio bajos (-0,47), del tiempo altos (1), del pH altos (1), de la concentración de perborato bajos (-0,4), y de la de concentración de peracético altos (1)
- C)** Valores de la temperatura altos (1), del tiempo altos (1), del pH medio altos (0,38), de la concentración de perborato altos (1), y de la de concentración de peracético medio altos (0,55)
- D)** Valores de la temperatura bajos (-0,94), del tiempo altos (1), del pH medio bajos (-0,58), de la concentración de perborato bajos (-1), y de la de concentración de peracético bajos (-0,94)
- E)** Valores de la temperatura bajos (-0,99), del tiempo altos (1), del pH bajos (-1), de la concentración de perborato bajos (-1), y de la de concentración de peracético bajos (-0,9)

Al simular, con los supuestos arriba señalados, el proceso de blanqueo mediante la aplicación de las ecuaciones 6.127. a 6.144., vinculados a cada caso considerado, se encuentran los valores correspondientes de las variables dependientes relacionadas con las pastas y con las hojas de papel obtenidas de ellas, que se presentan en la tabla VI.3.73. En dicha tabla también

se encuentran las desviaciones porcentuales de las variables dependientes respecto a sus valores óptimos.

De acuerdo con la tablas VI.3.67. y VI.3.68., del apartado VI.3.3.1., y de las tablas , VI.3.71., y VI.3.72., se puede observar que trabajar bajo las condiciones anteriores supone:

CASO A: Obtener las pastas con buenas propiedades químicas (elevado contenido en holo- y alfa-celulosa, y bajo en lignina, y extraíbles en etanol – benceno y agua caliente). Los valores de las variables que caracterizan las propiedades de resistencia de hojas de papel el alargamiento (1,56%), la longitud de ruptura (2013,46 m), el índice de estallido (1,51 kN/g) y el índice de desgarró (1,68 mNm²/g), se desvían en un 15, 11, 7, 15% de sus valores óptimos, respectivamente. Las pastas presentan un elevado valor del grado de blancura (69,74%), que se desvía en un 7% de su valor más deseado, con el buen rendimiento (92,4%) que difiere en menos de un 6% de su valor óptimo. Igualmente se obtienen las pastas de la alta viscosidad (825,63 mL/g) cuyo valor se desvía en menos de un 10% de su valor optimo. Este caso supone un ahorro de energía puesto que se opera con los valores reducidos de la temperatura (55°C) y de las concentraciones de perborato (2%) y peracético (5,43%).

CASO B: Se obtiene pastas con el elevado valor de la relación viscosidad (773,00 mL/g) y índice kappa (11,34), que se desvían en un 15 y 10% de sus valores óptimos. Se obtiene el bajo contenido en extraíbles en etanol benceno (0,39%), extraíbles en agua caliente (1,91%) y en lignina (2,81%) y elevado en holo (92,40%) y alfa – celulosa (70,85%). Este supuesto proporciona hojas de papel con peores calidades comparándolo con el supuesto A, sin embargo la blancura de las pastas es algo mas elevado (72,21%).

CASO C: Este supuesto proporciona un buen aprovechamiento de la materia prima, puesto que se obtiene elevado rendimiento (94,55%), que se desvía en un 3% de su valor óptimo. El bajo valor de grado de refino (19,57 °SR), que se desvía en un 10% de su valor óptimo, supone ahorro en el proceso de elaboración de las hojas de papel. Sin embargo, comparándolo con el supuesto A la blancura se desvía en un 6% de su valor optimo, además las hojas de papel presentan peores resultados de las propiedades de resistencia, con la excepción del valor del índice de desgarró (1,83 mNm²/g), que se desvía en menos de un 8% de su valor más deseado.

CASO D: Este supuesto proporciona un buen aprovechamiento de la materia prima, puesto que se obtiene elevado rendimiento (94,30), que se desvía en menos de un 4% de su valor optimo. El bajo valor de grado de refino de las pastas (19,34°SR), que se desvía en un 9% de su valor óptimo, supone un ahorro de energía en el proceso de la elaboración de las hojas de papel. Se obtiene bajos valores de contenidos en sólidos en suspensión y volátiles, además de bajos contenidos en sólidos en suspension en la lejía del blanqueo, lo que supone reducción de la contaminación medioambiental. Las pastas se caracterizan por la alta viscosidad (895,46

mL/g) que se desvía en un 2% de su valor mas deseado. Sin embargo, comparándolo con el supuesto A la blancura (60,76%), se desvía en un 19% de su valor optimo, además las hojas de papel presentan peores resultados del índice de estallido (1,18 kN/g), de la longitud de ruptura (1856,5 m) y del alargamiento (1,51%), y mejores del valor del índice de desgarró (1,77 mNm²/g), que se desvía en menos de un 11% de su valor más deseado.

Este supuesto supone un considerable ahorro de los costes del proceso, ya que se opera con la temperatura (55,94°C) , el pH (9,42), la concentración de perborato (2%) y la de peracético (2,12%) reducidos.

CASO E: Se obtiene bajos valores del contenido en sólidos totales (6,34 g/L) y volátiles (1,64 g/L), además de bajos contenidos en sólidos en suspensión (0,38 g/L) en la lejía del blanqueo, lo que supone reducción de la contaminación medioambiental. Las pastas se caracterizan por la elevada viscosidad (874 mL/g), cuyo valor se desvía en menos de un 4% de su valor óptimo. Este caso es parecido al supuesto D, puesto que se opera en condiciones de operación mas económicas la temperatura (55°C) , el pH (9), la concentración de perborato (2%) y la de peracético (2,2%), El valor de la blancura (61,35%) se desvía en un (18%) de su valor óptimo.

Tabla VI.3.73 Valores de las variables dependientes consideradas en el blanqueo de las pastas y sus desviaciones respecto a los valores óptimos, al operar bajo las condiciones de operación que se especifican

| Variable dependiente | | Valor de la variable dependiente y desviación respecto a su valor óptimo | | | | |
|----------------------|------------|--|----------|----------|---------|----------|
| | | Caso a | Caso b | Caso c | Caso d | Caso e |
| R | Valor | 92,40 | 92,17 | 94,55 | 94,30 | 93,56 |
| | Desviación | 5,50 | 5,73 | 3,29 | 3,55 | 4,30 |
| IK | Valor | 13,77 | 11,34 | 14,18 | 18,64 | 17,96 |
| | Desviación | 33,59 | 10,00 | 37,56 | 80,84 | 74,27 |
| VIS | Valor | 825,63 | 773,00 | 747,89 | 895,46 | 874,67 |
| | Desviación | 9,21 | 15,00 | 17,76 | 1,53 | 3,82 |
| CZ | Valor | 2,53 | 2,90 | 2,83 | 2,51 | 2,56 |
| | Desviación | 9,24 | 24,96 | 21,83 | 8,25 | 10,26 |
| EAB | Valor | 0,46 | 0,39 | 0,49 | 0,51 | 0,49 |
| | Desviación | 30,89 | 13,33 | 42,31 | 46,67 | 41,15 |
| EAC | Valor | 2,79 | 1,91 | 2,81 | 1,92 | 2,55 |
| | Desviación | -769,94 | -558,56 | -773,77 | -560,83 | -712,11 |
| Lig | Valor | 3,62 | 2,81 | 2,94 | 3,15 | 3,27 |
| | Desviación | 70,10 | 31,85 | 37,90 | 48,16 | 53,65 |
| Holo | Valor | 92,56 | 92,40 | 91,96 | 91,03 | 91,14 |
| | Desviación | 1,50 | 1,68 | 2,14 | 3,13 | 3,01 |
| ALFA | Valor | 71,14 | 70,85 | 68,68 | 70,73 | 69,87 |
| | Desviación | 3,06 | 3,46 | 6,42 | 3,62 | 4,79 |
| IB | Valor | 69,74 | 72,21 | 70,36 | 60,76 | 61,35 |
| | Desviación | 7,16 | 3,87 | 6,33 | 19,12 | 18,32 |
| Ss | Valor | 0,65 | 1,37 | 0,73 | 0,21 | 0,38 |
| | Desviación | -2178,31 | -4498,09 | -2444,50 | -762,76 | -1334,92 |
| St | Valor | 28,74 | 38,49 | 32,50 | 7,33 | 6,34 |
| | Desviación | 390,38 | 556,68 | 454,48 | 25,00 | 8,23 |
| Sv | Valor | 11,80 | 13,34 | 11,09 | 2,35 | 1,64 |
| | Desviación | 978,75 | 1120,41 | 914,54 | 115,32 | 49,98 |
| SR | Valor | 21,33 | 21,63 | 19,57 | 19,34 | 19,94 |
| | Desviación | 19,86 | 21,54 | 10,00 | 8,67 | 12,07 |
| ID | Valor | 1,68 | 1,33 | 1,83 | 1,77 | 1,63 |
| | Desviación | 15,00 | 32,82 | 7,55 | 10,82 | 17,72 |
| AL | Valor | 1,56 | 1,51 | 1,40 | 1,51 | 1,49 |
| | Desviación | 14,36 | 17,02 | 23,10 | 16,82 | 18,30 |
| LR | Valor | 2013,46 | 2019,57 | 1879,75 | 1856,50 | 2005,40 |
| | Desviación | 11,31 | 11,04 | 17,20 | 18,23 | 11,67 |
| IE | Valor | 1,51 | 1,24 | 1,19 | 1,18 | 1,15 |
| | Desviación | 7,22 | 24,04 | 26,80 | 27,55 | 29,45 |

Caso a: temperatura =55°C; tiempo = 150 min.; pH = 10,8; concentración de perborato = 2%; concentración de peracético =5,43%
Caso b: temperatura= 62,89°C; tiempo = 150min.; pH = 11; concentración de perborato = 3,81%; concentración de peracético=6%
Caso c: temperatura= 85°C; tiempo = 150min.; pH = 10,38; concentración de perborato =3,81%; concentración de peracético =6%
Caso d: temperatura = 55,94°C; tiempo = 150min.; pH = 9,42;concentración de perborato =2%;concentración de peracético=2,12%
Caso e: temperatura= 55°C; tiempo = 150min.; pH = 9; concentración de perborato =2%; concentración de peracético = 2,2%

VI.3.3.2.2. Propiedades las pastas y de hojas de papel refinadas a 500 revoluciones PFI (Modelo I)

Los valores considerados de las pastas refinadas a 500 revoluciones PFI, para las variables independientes de operación elegidas (temperatura, tiempo de proceso, pH y concentración de ácido peracético y perborato sódico), para los veintisiete experimentos que requiere el diseño factorial de experimentos seguido, se presentan en la tabla VI.3.63. del apartado anterior VI.3.3.1. Estos valores corresponden a los valores normalizados que se presentan en la tabla VI.3.64 del mismo apartado.

Los resultados obtenidos para las variables que caracterizan a las pastas celulósicas obtenidas y a las hojas de papel correspondientes (grado de refino, índice de blancura, índice de desgarro, índice de estallido, alargamiento, longitud de ruptura) se presentan en la tabla VI.3.74

Los valores presentados en dichas tablas difieren en menos del 6% de sus valores medios, obtenidos en tres determinaciones distintas en otros tantos experimentos, en cada caso.

Para el estudio de la influencia del las variables del proceso de blanqueo de las pastas de podas de olivo a la etanolamina con perborato sódico y ácido peracético en una sola etapa (temperatura, tiempo, pH, concentración de perborato sódico y concentración de ácido peracético), posteriormente refinadas a 500 revoluciones PFI, se aplica el análisis de regresión múltiple de forma explicada con anterioridad, considerando como variables independientes las cinco variables de operación de la tabla VI.3.63.

Las ecuaciones encontradas para las distintas variables dependientes, relacionadas con las características de las pastas y de las hojas de papel resultantes para los cuatro casos considerados, son las siguientes:

$$\begin{aligned}
 \text{SR} &= 36.8549 - 0.3611X_{Ti} - 1.1574X_{Te}^2 - 1.4074X_{Ti}^2 + 1.5926X_{pH}^2 + 1.3426X_{PB}^2 + 0.5938X_{Te}X_{Ti} - 0.8438X_{Te}X_{PB} + 0.7188X_{pH}X_{PB} + 0.4688X_{pH}X_{PA} - 0.6563X_{PB}X_{PA} & 6.145. \\
 \text{IB} &= 63.6540 + 1.6237X_{Te} + 2.7848X_{Ti} + 1.1429X_{pH} + 3.5404X_{PA} + 1.3941X_{pH}^2 & 6.146. \\
 \text{LR} &= 2825.7250 - 85.0385X_{Ti} - 248.1356X_{Te}^2 - 158.6563X_{Ti}^2 + 302.4716X_{pH}^2 + 266.2375X_{PB}^2 - 112.2557X_{Te}X_{PB} - 55.0708X_{Ti}X_{PA} + 62.2403X_{pH}X_{PB} - 130.2653X_{PB}X_{PA} & 6.147. \\
 \text{IE} &= 2.2370 - 0.0587X_{Ti} + 0.0516X_{PA} - 0.1050X_{Te}^2 - 0.1133X_{Ti}^2 + 0.1815X_{PB}^2 - 0.0865X_{Te}X_{PB} - 0.0823X_{pH}X_{PB} - 0.0422X_{pH}X_{PA} - 0.0790X_{PB}X_{PA} & 6.148. \\
 \text{AL} &= 3.3236 - 0.1165X_{Ti} - 0.0662X_{pH} + 0.0672X_{PA} - 0.2250X_{Te}^2 + 0.1579X_{PB}^2 - 0.2808X_{PA}^2 + 0.0521X_{Te}X_{Ti} - 0.0680X_{Te}X_{PB} + 0.0572X_{Ti}X_{pH} + 0.0558X_{Ti}X_{PB} + 0.0744X_{pH}X_{PB} - 0.1482X_{PB}X_{PA} & 6.149. \\
 \text{ID} &= 2.5146 - 0.0551X_{Ti} + 0.0704X_{PB} + 0.1314X_{Ti}^2 - 0.0840X_{PB}^2 + 0.0388X_{Te}X_{Ti} + 0.0734X_{Te}X_{pH} - 0.0311X_{Te}X_{PB} + 0.0557X_{pH}X_{PB} - 0.0404X_{PB}X_{PA} & 6.150.
 \end{aligned}$$

Donde: SR representa el grado de refino ($^{\circ}\text{SR}$), IB la blancura (%), LR la longitud de ruptura (m), AL el alargamiento (%), IE el índice de estallido (kN/g), ID el índice de desgarro (mNm²/g), X_{Te} la temperatura normalizada, X_{Ti} el tiempo de proceso normalizado, X_{pH} el pH normalizado,

X_{PB} la concentración de perborato sódico normalizada, X_{PA} la concentración de ácido peracético normalizada.

En la tabla VI.3.75. se presentan los valores de F de Snedecor, los mayores de p, los menores de t de Student, r múltiple y r cuadrado para las ecuaciones anteriores correspondientes a todos los casos considerados.

Los valores estimados mediante las ecuaciones anteriores reproducen los resultados experimentales de las distintas variables dependientes consideradas para las pastas, con errores menores del 4% para el alargamiento, del 5% para la blancura, el índices de desgarró, el índice de estallido y el grado de refino, del 6% para la longitud de ruptura. Algunos de estos resultados se puede observar en las figuras VI.3.201.- VI.3.206.

Para determinar qué valores de las variables independientes proporcionan resultados óptimos de las variables dependientes de las pastas y hojas de papel correspondientes (blancura, grado de refino, índice de desgarró, índice de estallido, alargamiento, longitud de ruptura), se ha aplicado la programación no lineal múltiple [290] siguiendo el método de More y Toraldo [291].

En la tabla VI.3.76. se presentan los valores óptimos de las variables dependientes consideradas y los correspondientes valores normalizados de las variables de operación requeridos, mediante la programación no lineal múltiple [290] siguiendo el método de More y Toraldo [291], de forma similar que en los apartados anteriores.

En la tabla VI.3.77., se muestran los valores de los porcentajes de desviaciones máximas respecto a sus valores óptimos calculados para las variables dependientes consideradas, de manera similar que en los apartados anteriores. De este modo se puede determinar qué variables independientes influyen en mayor o menor medida sobre las variables dependientes consideradas.

De la observación de la tabla anterior y de las figuras VI.3.207. a VI.3.212., se puede derivar, que la temperatura (9,04%) y el tiempo (8,54%) del proceso repercuten en la mayor medida sobre el valor del índice de desgarró. Se observa que la concentración del perborato es la variable mas influyente sobre los valores del grado de refino (10,97%), la longitud de ruptura (14,56%), y el índice de estallido (16,52%), mientras que la concentración de ácido peracético es la variable que en la mayor medida determina los cambios de los valores de la blancura (9,55%) y del alargamiento (13,81%).

De acuerdo con la tabla VI.3.76, para obtener las pastas con la máxima capacidad de desgote (32,79 °SR), hay que operar con valores bajos (-1) de la temperatura y de la concentración de ácido peracético, altos (1) del tiempo, medios del pH (0,29) y bajos de la concentración de perborato, mientras que el valor óptimo de blancura (74,14%), se alcanza operando en valores altos (1) de todas las variables consideradas, excluyendo a la concentración de perborato sódico que de acuerdo con la ecuación 6.146. no influye sobre esta variable dependiente. En

la figura VI.3.207. se puede observar el cambio del grado de refino con el cambio de la concentración de perborato y del pH del proceso, manteniendo las otras variables en sus valores óptimos. En la figura VI.3.208., se puede estimar el aumento del valor de la blancura con el tiempo y la concentración de ácido peracético.

Si el objetivo de trabajo es obtener las hojas de papel con el máximo valor de longitud de ruptura (3630,57 m) e índice de estallido (2,61 kN/g), el pH de la lejía blanca y la concentración de perborato sódico deben permanecer en sus valores bajos (-1), y la concentración de ácido peracético en el valor alto (1). Además, para la longitud de ruptura he de operar con valor medio-bajo (-0,44) de tiempo y medio de temperatura (0,23) y para el índice de estallido con el valore medio de tiempo (-0,26) y medio alto de temperatura (0,41). En cuanto al alargamiento (3,89%) e índice de desgarro (2,84 mNm²/g), sus valores óptimos se alcanza actuando en valores bajos (-1) del tiempo y del pH. Asimismo, en caso del alargamiento, la temperatura del proceso debe ser media (0,04), manteniendo la concentración baja (-1) de perborato sódico y medio-alta de ácido peracético (0,38). En cuanto al índice de desgarro, además de lo previamente indicado, la pasta deba blanquearse en los valores medio altos de perborato sódico (0,51), bajos de la temperatura y de la concentración de ácido peracético (-1). Estos resultados se puede observar en las figuras VI.3.209. a VI.3.212., que muestran los cambios de las variables dependientes analizadas, en función de las de operación que repercuten en la mayor medida sobre sus valores, manteniendo las otras variables de operación en sus valores óptimos.

Tabla VI.3.74. Valores experimentales de las propiedades de las pastas y de hojas de papel obtenidas a partir del blanqueo de las pastas de podas de olivo a la etanolamina con la mezcla de perborato sódico y ácido peracético, refinadas a 500 revoluciones PFI (Modelo I)

| Ensayo | SR | IB | LR | IE | AL | ID |
|--------|-------|-------|---------|------|------|------|
| 1 | 38,50 | 73,66 | 2751,54 | 2,14 | 2,80 | 2,68 |
| 2 | 36,50 | 64,32 | 2911,41 | 1,95 | 2,59 | 2,43 |
| 3 | 36,50 | 65,99 | 2959,48 | 2,15 | 2,98 | 2,51 |
| 4 | 39,00 | 72,96 | 3171,15 | 2,38 | 3,17 | 2,52 |
| 5 | 37,50 | 61,92 | 3111,38 | 2,25 | 2,91 | 2,74 |
| 6 | 38,50 | 69,44 | 3474,39 | 2,45 | 3,10 | 2,59 |
| 7 | 34,00 | 64,81 | 2662,08 | 1,94 | 2,93 | 2,38 |
| 8 | 38,50 | 59,66 | 3030,65 | 2,31 | 3,12 | 2,46 |
| 9 | 38,00 | 64,74 | 3089,02 | 2,27 | 3,14 | 2,55 |
| 10 | 36,50 | 69,9 | 2758,64 | 2,11 | 2,83 | 2,36 |
| 11 | 35,50 | 69,12 | 2885,13 | 2,17 | 2,84 | 2,62 |
| 12 | 34,50 | 60,61 | 2721,57 | 2,01 | 2,53 | 2,48 |
| 13 | 39,50 | 65,51 | 3199,03 | 2,53 | 3,14 | 2,77 |
| 14 | 35,50 | 58,3 | 2713,68 | 1,93 | 2,68 | 2,35 |
| 15 | 39,00 | 55,29 | 3054,47 | 2,25 | 3,27 | 2,80 |
| 16 | 38,00 | 63,9 | 3340,79 | 2,39 | 3,60 | 2,73 |
| 17 | 35,00 | 66,43 | 2565,59 | 2,17 | 3,14 | 2,49 |
| 18 | 36,50 | 62,6 | 2557,46 | 2,06 | 3,06 | 2,46 |
| 19 | 35,00 | 65,97 | 2554,93 | 2,01 | 3,26 | 2,50 |
| 20 | 36,00 | 58,32 | 2747,08 | 2,20 | 3,50 | 2,82 |
| 21 | 38,50 | 67,93 | 3131,47 | 2,43 | 3,35 | 2,51 |
| 22 | 38,50 | 62,8 | 3092,80 | 2,24 | 3,28 | 2,56 |
| 23 | 38,50 | 65,11 | 3046,00 | 2,45 | 3,45 | 2,51 |
| 24 | 38,00 | 61,82 | 3105,80 | 2,36 | 3,51 | 2,39 |
| 25 | 36,50 | 66,87 | 2873,04 | 2,17 | 3,05 | 2,52 |
| 26 | 37,75 | 61,62 | 2865,45 | 2,24 | 3,03 | 2,51 |
| 27 | 36,00 | 64,15 | 2835,07 | 2,17 | 3,24 | 2,52 |

SR: Grado de refino (°SR), IB: Blancura de las hojas (%), ID: Índice de desgarro (mNm²/g), (%), LR: Longitud de ruptura (m), IE: Índice de estallido (kN/g), AL: Alargamiento (%),

Tabla VI.3.75 Valores de parámetros estadísticos para las ecuaciones que relacionan las variables dependientes de las pastas blanqueadas y de hojas de papel correspondientes, con las variables de operación

| Variable dependiente | Parámetros estadísticos | | | | |
|----------------------|-------------------------|--------|----------------|---------|----------------|
| | F de Snedecor | P < | T de Student > | R mult. | R ² |
| SR | 10,3133 | 0,0501 | 2,12 | 0,9304 | 0,8657 |
| IB | 48,609 | 0,0201 | 2,52 | 0,9594 | 0,9205 |
| LR | 15,3317 | 0,0376 | 2,25 | 0,9436 | 0,8903 |
| IE | 9,2686 | 0,0599 | 2,02 | 0,9114 | 0,8307 |
| AL | 22,4737 | 0,0248 | 2,51 | 0,975 | 0,9506 |
| ID | 13,0944 | 0,0482 | 2,13 | 0,9348 | 0,8739 |

Tabla VI.3.76. Valores de las variables de operación en el blanqueo, para obtener valores óptimos para las variables dependientes relacionadas con las pastas blanqueadas y con las hojas de papel correspondientes (Modelo I)

| Variable dependiente | Valor óptimo de la variable dependiente (máximo o mínimo*) | Valores normalizados de las variables independientes para obtener valores óptimos de las variables dependientes | | | | |
|----------------------|--|---|-------|------|-------|------|
| | | Te | ti | pH | PB | PA |
| SR* | 32,79 | -1 | 1 | 0,29 | -0,64 | -1 |
| IB | 74,14 | 1 | 1 | 1 | | 1 |
| LR | 3630,57 | 0,23 | -0,44 | -1 | -1 | 1 |
| IE | 2,61 | 0,41 | -0,26 | -1 | -1 | 1 |
| AL | 3,89 | 0,04 | -1 | -1 | -1 | 0,38 |
| ID | 2,84 | -1 | -1 | -1 | 0,51 | -1 |

Tabla VI.3.77. Valores de las variaciones máximas de las variables dependientes al cambiar una variable de operación manteniendo los restantes en sus valores óptimos, expresados como porcentaje de desviación respecto al óptimo

| Variable dependiente | Valores normalizados de las variables independientes para obtener las desviaciones máxima de las variables dependientes respecto al óptimo, al variar una variable de operación manteniendo las restantes en sus valores óptimos | | | | |
|----------------------|--|--------|--------|--------|--------|
| | Te | ti | pH | PB | PA |
| SR | 7,82% | 7,70% | 8,09% | 10,97% | 3,38% |
| IB | 4,38% | 7,51% | 3,74% | 0,00% | 9,55% |
| LR | 10,28% | 9,08% | 10,13% | 14,56% | 7,18% |
| IE | 8,01% | 6,87% | 3,07% | 16,52% | 6,76% |
| AL | 6,19% | 11,70% | 7,22% | 8,21% | 13,81% |
| ID | 9,04% | 8,54% | 3,16% | 6,78% | 1,46% |

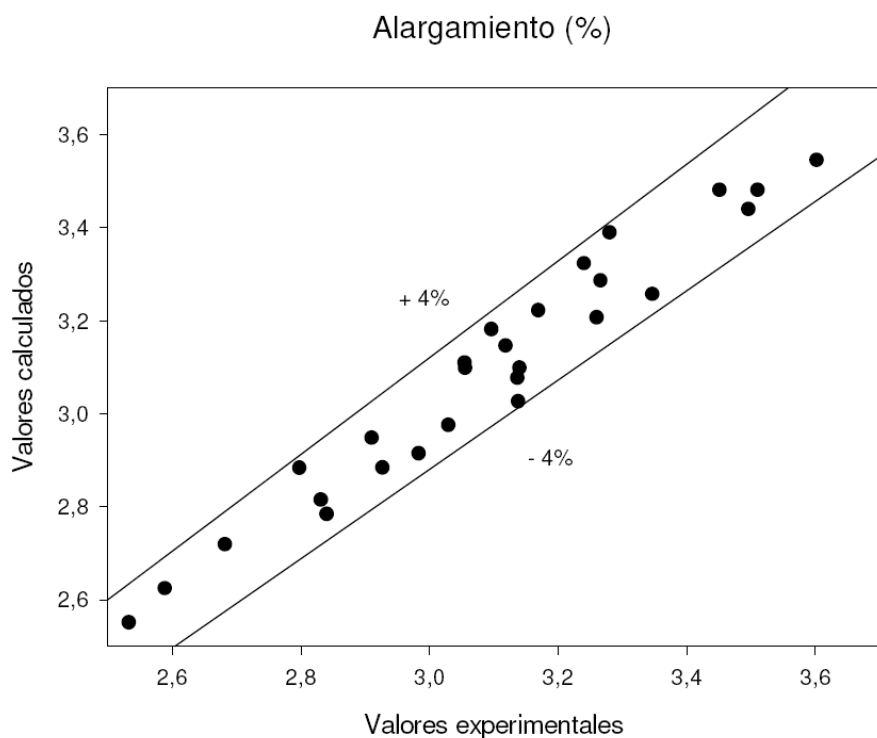


Figura VI.3.201. Alargamiento de las pastas de olivo blanqueadas con la mezcla de perborato sódico y ácido peracético en una sola etapa calculados mediante la ecuación 6.149., frente a los valores experimentales

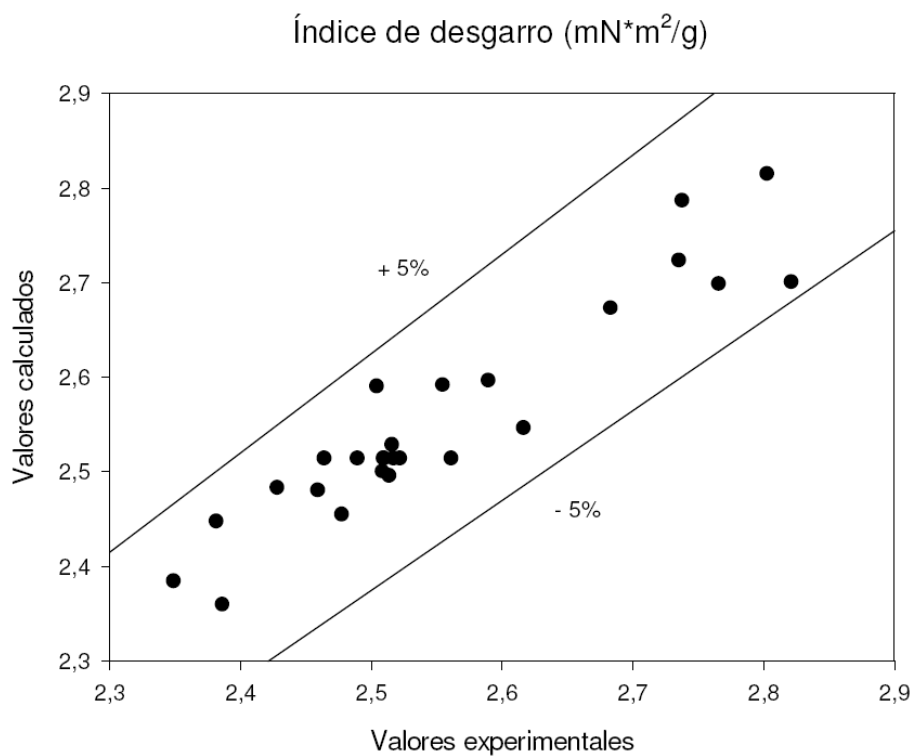


Figura VI.3.202. Índice de desgarró de las pastas de olivo blanqueadas con la mezcla de perborato sódico y ácido peracético en una sola etapa calculados mediante la ecuación 6.150., frente a los valores experimentales

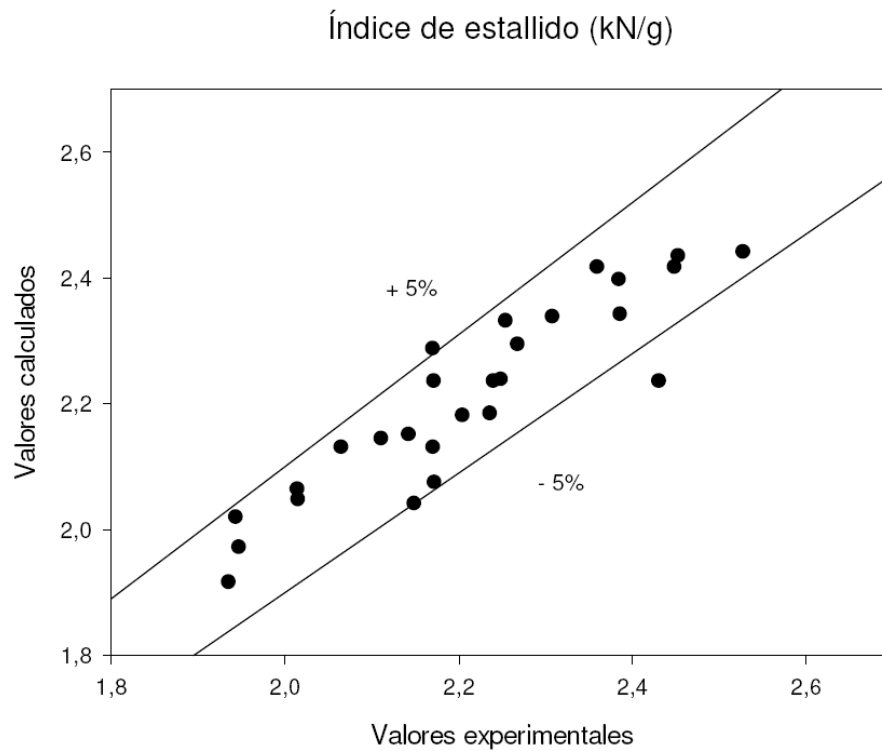


Figura VI.3.203 Índice de estallido de las pastas de olivo blanqueadas con la mezcla de perborato sódico y ácido peracético en una sola etapa calculados mediante la ecuación 6.148., frente a los valores experimentales

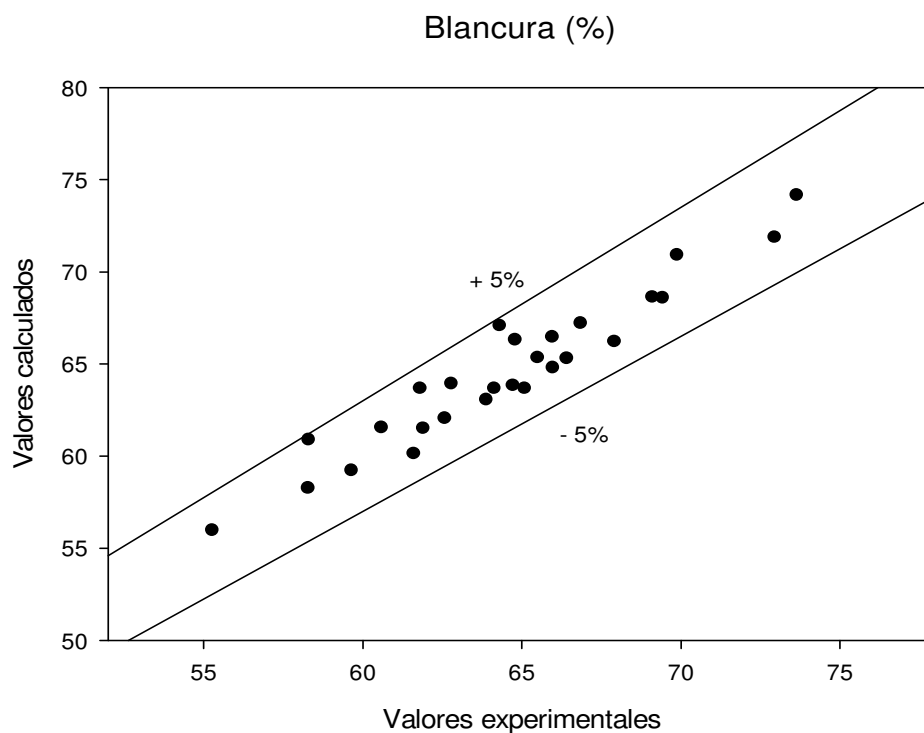


Figura VI.3.204. Blancura de las pastas de olivo blanqueadas con la mezcla de perborato sódico y ácido peracético en una sola etapa calculados mediante la ecuación 6.145., frente a los valores experimentales

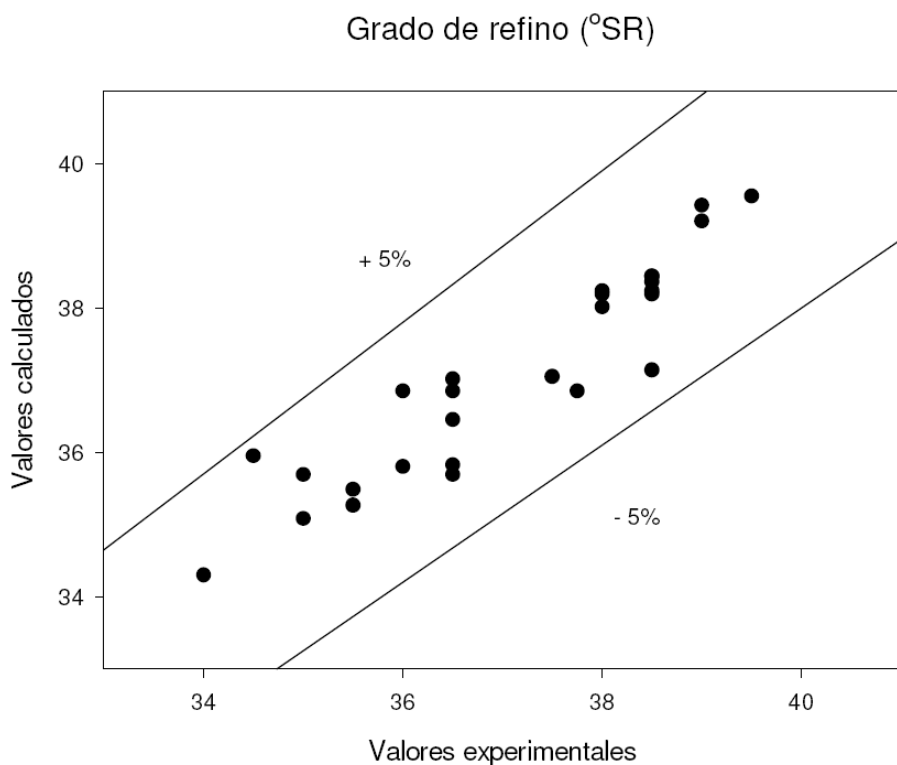


Figura VI.3.205. Grado de refino de las pastas de olivo blanqueadas con la mezcla de perborato sódico y ácido peracético en una sola etapa calculados mediante la ecuación 6.145., frente a los valores experimentales

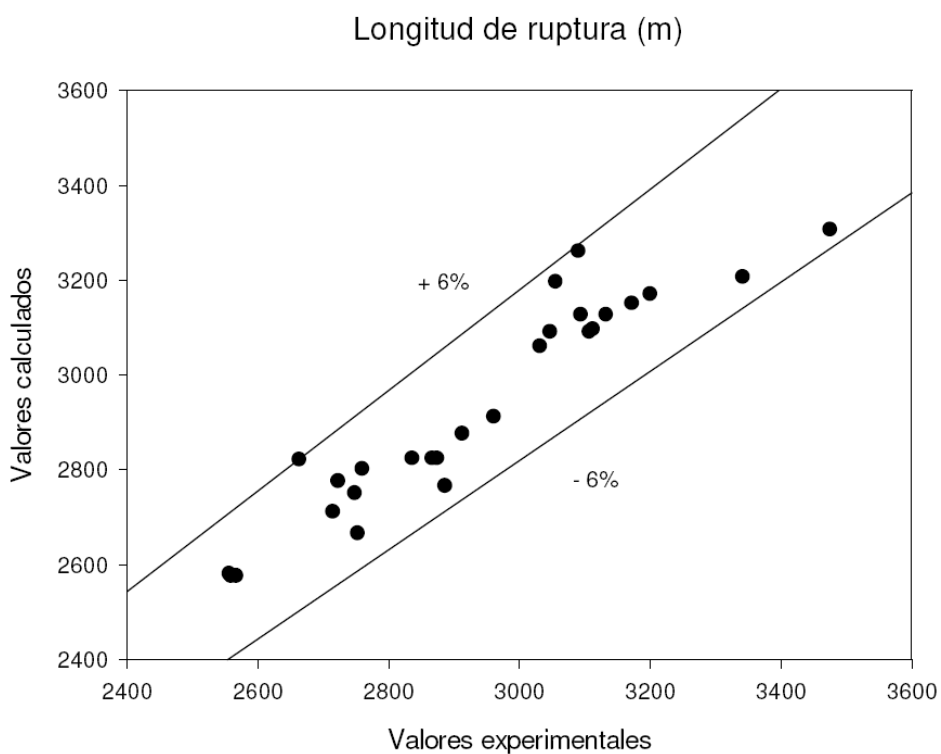


Figura VI.3.206. Longitud de ruptura de las pastas de olivo blanqueadas con la mezcla de perborato sódico y ácido peracético en una sola etapa calculados mediante la ecuación 6.147., frente a los valores experimentales

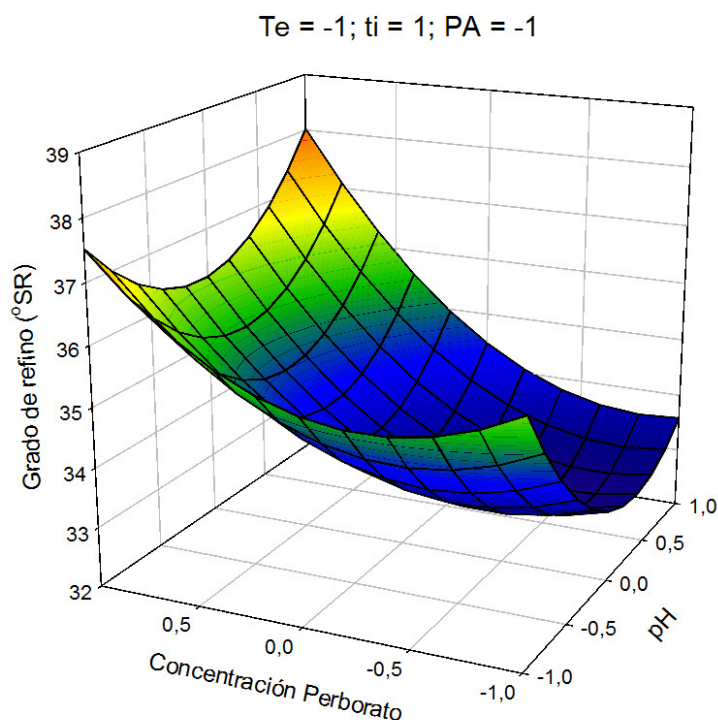


Figura VI.3.207 Variación del grado de refino de las pastas de olivo a la etanolamina blanqueadas con la mezcla de ácido peracético y perborato sódico en una sola etapa, con la concentración de perborato y el pH, manteniendo otras variables independientes en sus valores óptimos (Modelo I)

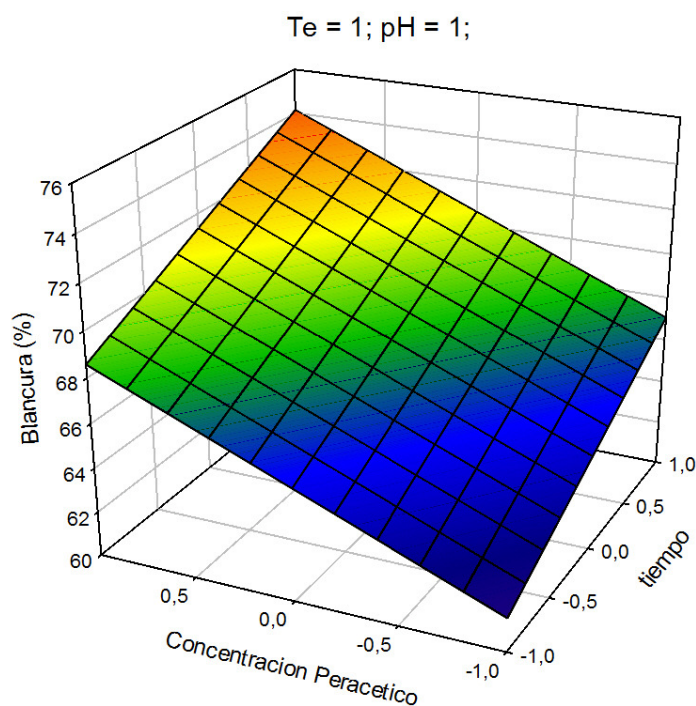


Figura VI.3.208 Variación de la blancura de las pastas de olivo a la etanolamina blanqueadas con la mezcla de ácido peracético y perborato sódico en una sola etapa, con la concentración de peracético y el tiempo, manteniendo otras variables independientes en sus valores óptimos (Modelo I)

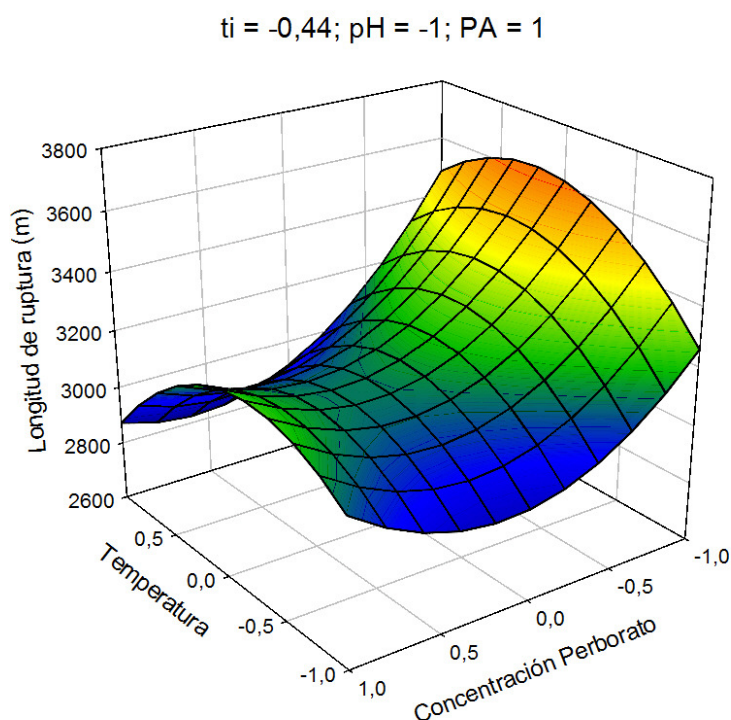


Figura VI.3.209. Variación de la longitud de ruptura de las hojas de papel obtenidas a partir de las pastas de olivo a la etanolamina blanqueadas con la mezcla de ácido peracético y perborato sódico en una sola etapa, con la concentración del perborato y la temperatura, manteniendo otras variables independientes en sus valores óptimos (Modelo I)

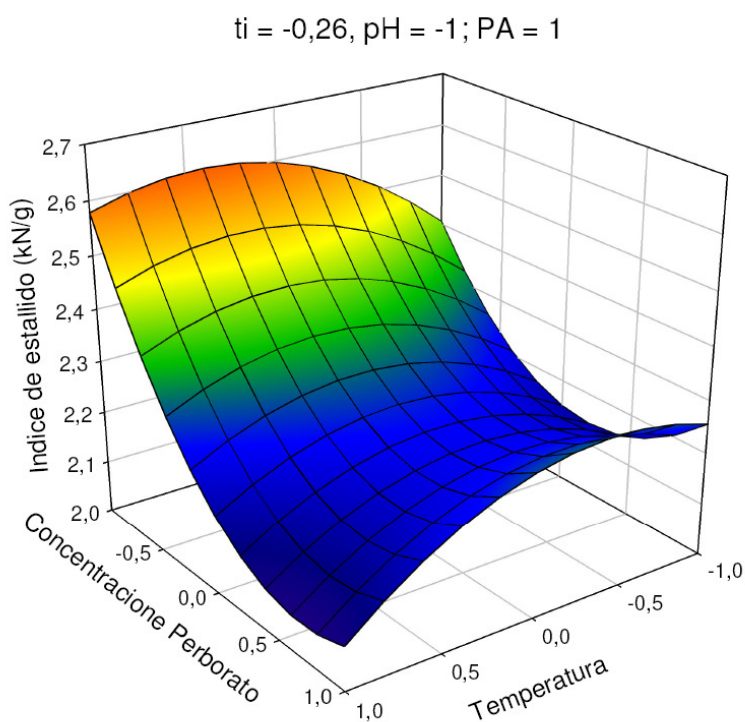


Figura VI.3.210. Variación del índice de estallido de las hojas de papel obtenidas a partir de las pastas de olivo a la etanolamina blanqueadas con la mezcla de ácido peracético y perborato sódico en una sola etapa, con la temperatura y la concentración de perborato, manteniendo otras variables independientes en sus valores óptimos (Modelo I)

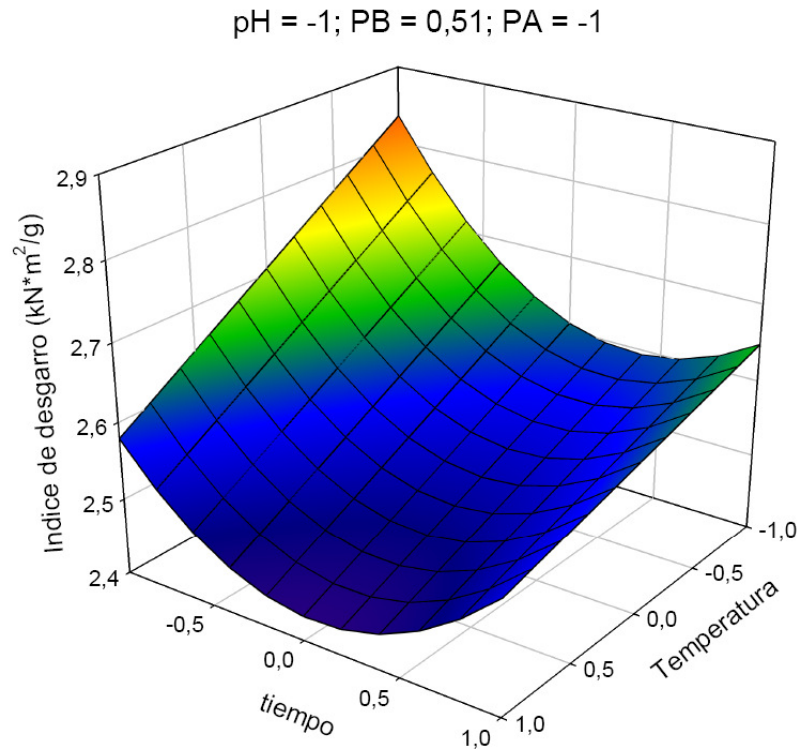


Figura VI.3.211. Variación del índice de desgarro de las hojas de papel obtenidas a partir de las pastas de olivo a la etanolamina blanqueadas con la mezcla de ácido peracético y perborato sódico en una sola etapa, con el tiempo y la temperatura, manteniendo otras variables independientes en sus valores óptimos (Modelo I)

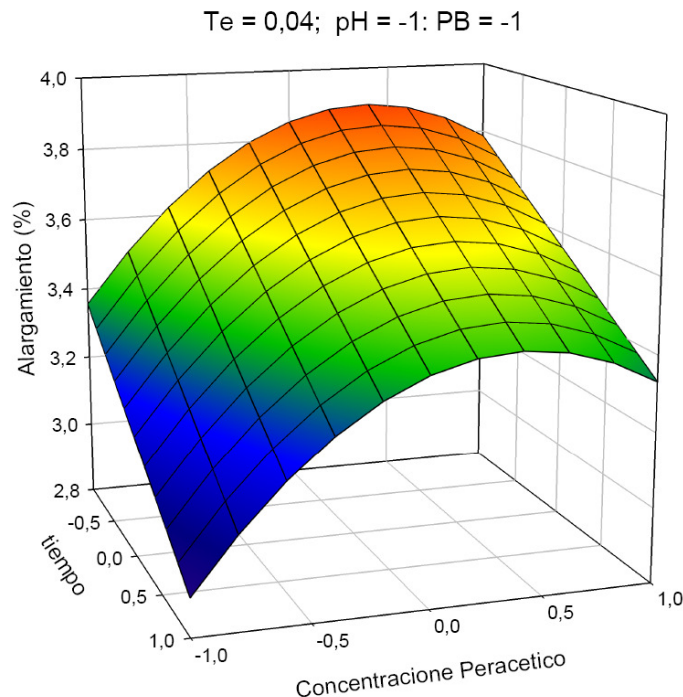


Figura VI.3.212. Variación del alargamiento de las hojas de papel obtenidas a partir de las pastas de olivo a la etanolamina blanqueadas con la mezcla de ácido peracético y perborato sódico en una sola etapa, con el tiempo y la concentración de peracético, manteniendo otras variables independientes en sus valores óptimos (Modelo I)

VI. 3.3.2.2.1. Condiciones de operación más favorables

Del análisis de las tablas VI.3.76. y VI.3.77 y de las distintas figuras (similares a las figuras VI.3.202. a VI.3.207.) se pueden deducir los cambios en las condiciones de operación que afectarán o no de manera significativa a las variables dependientes consideradas. De esta manera se pueden obtener las condiciones de operación más favorables para conseguir propiedades aceptables de las diferentes variables dependientes.

Con el objetivo de proporcionar una propuesta tendente a obtener las condiciones de operación aptas para proporcionar las pastas y hojas de papel correspondientes, con buenas propiedades, respetando a la vez el medioambiente y ahorrando los costes del proceso, se procede como se indica en los párrafos siguientes.

Atendiendo a la conjunción de las tablas VI.3.76. y VI.3.77., pueden proponerse varias alternativas para los valores de las variables de operación, de manera que se obtengan pastas y hojas de papel con características no muy alejadas de sus valores óptimos, y al mismo tiempo se reduzca el consumo de energía, reactivos y capital inmovilizado para las instalaciones industriales, al operar con valores de temperatura, tiempo, pH y concentraciones de peracético y perborato menores que los máximos considerados:

- A)** Valores de la temperatura altos (0,92), del tiempo bajos (-0,89), del pH bajos (-1), de la concentración de perborato bajos (-0,86), y de la de concentración de peracético altos (1)
- B)** Valores de la temperatura altos (1), del tiempo altos (1), del pH altos (0,88), de la concentración de perborato medios (0,16), y de la de concentración de peracético altos (1).

Al simular, con los supuestos arriba señalados, el proceso de blanqueo mediante la aplicación de las ecuaciones 6.145. a 6.150., vinculados a cada caso considerado, se encuentran los valores correspondientes de las variables dependientes relacionadas con las pastas y con las hojas de papel obtenidas de ellas, que se presentan en la tabla VI.3.78. En dicha tabla también se encuentran las desviaciones porcentuales de las variables dependientes respecto a sus valores óptimos.

De acuerdo con la tabla VI.3.78, se puede observar que trabajar bajo las condiciones anteriores supone:

CASO A: Buenos resultados de las propiedades de la resistencia de las hojas de papel obtenidas, que difieren menos de un 10% de sus valores óptimos. El valor del índice de estallido (2,46 kN/g), de la longitud de ruptura (3371,60 m), del alargamiento (3,50%), y del índice de desgarró (2,55 mNm²/g), se desvían de sus valores óptimos en menos de un 6, 7, 10, 10%, respectivamente. El valor de la blancura (66,47%), se desvía en un 10% de su valor óptimo. Al reducir el tiempo del proceso (36,69 min), el pH (9) y la concentración de perborato (2,41% s.p.s.), este modo de operar repercute favorablemente sobre los costes del proceso,

proporcionando las pastas con un elevado nivel de blancura y buenas propiedades de resistencia de las hojas de papel

CASO B: Se obtiene pasta con un valor de grado de refino (36,07 °SR) que se desvía en menos de un 10% de su valor óptimo. Se obtiene el valor cerca del óptimo de grado de blancura (73, 79%), que se desvía en un 0,6% de su valor más deseado. Sin embargo, este modo de operar, comparándolo con el supuesto anterior, proporciona las hojas de papel las pastas con peores propiedades de resistencia.

Tabla VI.3.78. Valores de las variables dependientes consideradas en el blanqueo de las pastas y sus desviaciones respecto a los valores óptimos, al operar bajo las condiciones de operación que se especifican (Modelo I)

| Variable dependiente | | Valor de la variable dependiente y desviación respecto a su valor óptimo | |
|----------------------|------------|--|---------|
| | | Caso a | Caso b |
| IB | Valor | 66,47 | 73,69 |
| | Desviación | 10,35 | 0,60 |
| LR | Valor | 3371,60 | 2490,41 |
| | Desviación | 7,13 | 31,40 |
| IE | Valor | 2,46 | 2,04 |
| | Desviación | 5,77 | 22,04 |
| SR | Valor | 38,59 | 36,07 |
| | Desviación | 17,68 | 10,00 |
| AL | Valor | 3,50 | 2,80 |
| | Desviación | 10,00 | 28,04 |
| ID | Valor | 2,55 | 2,70 |
| | Desviación | 10,00 | 4,77 |

Caso a: temperatura =83,8°C; tiempo = 36,8min.; pH = 9; concentración de perborato = 2,41%; concentración de peracético =6%
 Caso b: temperatura =85°C; tiempo = 150min.; pH = 10,88; concentración de perborato = 5,49%; concentración de peracético =6%

VI.3.3.2.3. Propiedades de las pastas y de hojas de papel refinadas a 0, 500, 1000 revoluciones PFI (Modelo II)

Los valores considerados de las pastas refinadas a 0, 500 ,1000 revoluciones PFI, para las variables independientes de operación elegidas (temperatura, tiempo de proceso, pH, concentración de ácido peracético y perborato sódico, y número de revoluciones PFI), para los cuarenticinco experimentos que requiere el diseño factorial de experimentos seguido, se presentan en la tabla VI.3.79. Estos valores corresponden a los valores normalizados que se presentan en la VI.3.80.

Los resultados obtenidos para las variables que caracterizan a las pastas celulósicas obtenidas y a las hojas de papel correspondientes (grado de refino, índice de blancura, índice de desgarró, índice de estallido, alargamiento, longitud de ruptura) se presentan en la tabla VI.3.81

Los valores presentados en dichas tablas, en la mayoría de los casos, difieren en menos del 15% de sus valores medios, obtenidos en tres determinaciones distintas en otros tantos experimentos, en cada caso.

Al ajustar los datos experimentales a un modelo polinómico de segundo grado mediante un programa de regresión múltiple, para las distintas variables dependientes, las ecuaciones relacionadas con las propiedades de las pastas y de hojas de papel resultantes son las siguientes:

$$SR= 36.8838+0.4265X_{Ti}+0.3750X_{PA}+10.9265X_{rev}-1.3678X_{Ti}^2+1.6322X_{pH}^2-5.8678X_{rev}^2 \quad 6.150.$$

$$IB= 63.6616+1.0264X_{Te}+2.4254X_{Ti}+1.7304X_{pH}+0.6538X_{PB}+3.5287X_{PA}-0.7850X_{rev}+1.9100X_{pH}^2-0.7486X_{Te}X_{pH}-0.7980X_{Te}X_{PB}+1.2473X_{pH}X_{PB}-0.7733X_{PB}X_{PA}-0.6513X_{PB}X_{rev} \quad 6.151.$$

$$LR= 2\,826.7920+59.4207X_{PA}+750.5714X_{rev}-306.7281X_{Te}^2-217.2488X_{Ti}^2+243.8790X_{pH}^2+207.6450X_{PB}^2-67.1934X_{Ti}X_{pH}-52.5039X_{pH}X_{rev}-58.5417X_{PB}X_{PA} \quad 6.152.$$

$$AL= 3.2602+0.1181X_{Ti}+0.0695X_{PA}+0.9037X_{rev}-0.8910X_{rev}^2+0.0933X_{Ti}X_{rev}-0.0887X_{pH}X_{rev}+0.1075X_{PB}X_{rev} \quad 6.153.$$

$$IE= 2.2276+0.0799X_{Ti}+0.0759X_{PA}+0.7340X_{rev}-0.4136X_{rev}^2-0.0895X_{Ti}X_{pH}-0.0615X_{pH}X_{PB}-0.0648X_{pH}X_{rev}+0.0570X_{PB}X_{rev} \quad 6.154.$$

$$ID= 2.5261+0.1676X_{Ti}+0.0614X_{PA}+0.9563X_{rev}-0.2315X_{rev}^2+0.1067X_{PB}X_{PA} \quad 6.155.$$

Donde: SR representa el grado de refino ($^{\circ}$ SR), IB la blancura (%), LR la longitud de ruptura (m), AL el alargamiento (%), IE el índice de estallido (kN/g), ID el índice de desgarró (mNm²/g), X_{Te} la temperatura normalizada, X_{Ti} el tiempo de proceso normalizado, X_{pH} el pH normalizado, X_{PB} la concentración de perborato sódico normalizada, X_{PA} la concentración de ácido peracético normalizada, X_{rev} el número de revoluciones PFI aplicado.

En la tabla VI.3.82. se presentan los valores de F de Snedecor, los mayores de p, los menores de t de Student, r múltiple y r cuadrado para las ecuaciones anteriores correspondientes a todos los casos considerados.

Los valores estimados mediante las ecuaciones anteriores, en la mayoría de los casos, reproducen los resultados experimentales de las distintas variables dependientes consideradas para las pastas, con errores menores del 5% para la blancura y para el grado de refino, del 10% para la longitud de ruptura, y del 15% para el alargamiento, el índice de desgarrado y el índice de estallido. Algunos de estos resultados se puede observar en las figuras VI.3.213. a VI.3.219.

En la tabla VI.3.83. se presentan los valores óptimos de las variables dependientes consideradas y los correspondientes valores normalizados de las variables de operación requeridos, mediante la programación no lineal múltiple [290] siguiendo el método de More y Toraldo [291], de forma similar que en los apartados anteriores.

En la tabla VI.3.84, se muestran los valores de los porcentajes de desviaciones máximas respecto a sus valores óptimos calculados para las variables dependientes consideradas, de manera similar que en los apartados anteriores.

De ahí que, de forma general podamos concluir que el número de revoluciones PFI aplicadas, es la variable que repercute en la mayor medida sobre los valores de las propiedades de resistencia de las hojas de papel obtenidas. El valor del pH (9,76%) y de la concentración ácido peracético (7,22%) son las variable de operación que en la mayor medida determinan el grado de blancura de las pastas. Además, la temperatura del proceso es la variable que repercute en la menor medida sobre los valores de las variables dependientes analizadas, con la excepción de la longitud de ruptura donde la temperatura es la variable de la medio-alta influencia (7,30%). Las variaciones de las variables dependientes consideradas en función de las de operación más influyentes, manteniendo las otras variables en sus valores óptimos se puede observar en las figuras VI.3.220. a VI.3.225.

De forma más detallada, el mínimo grado de refino (17,92 °SR), se obtiene operando en el tiempo corto (-1), la concentración de ácido peracético baja (-1), el pH medio (0) y el mínimo refinado (-1) de las pastas, mientras que de acuerdo con la ecuación 6.151., las otras variables independientes estudiadas no influyen sobre esta variable dependiente. En la figura VI.3.220., se puede observar el cambio del valor del grado de refino a medida que aumenta (o disminuye) la intensidad del refinado y varía el tiempo del proceso. La máxima blancura (76,34%), se consigue realizando la operación con la temperatura y el número de revoluciones PFI en sus valores bajos (-1), y con los altos (1) de las otras variables independientes consideradas. En la figura VI.3.220. se puede estimar una subida del grado de blancura a medida que aumenta la concentración de ácido peracético y el pH del proceso de blanqueo.

El valor óptimo de longitud de ruptura (4204,55), se alcanza aplicando valores altos de concentración de ácido peracético y número de revoluciones PFI (1), valores medios de temperatura (0) y de tiempo (0,15), y el valor bajo (-1) del pH. En la figura VI.3.221., se puede

estimar el aumento del valor de la longitud de ruptura, a medida que se intensifica el refinado de las pastas y aumenta la temperatura del proceso del blanqueo.

Los valores óptimos de alargamiento (3,85%), índices de estallido (2,98 kN/g), y de desgarró (3,59 mNm²/g), se logra operando en valores altos de tiempo y de concentraciones de ácido peracético y perborato sódico (1), y valor bajo de pH (-1), excluyendo el índice de desgarró, sobre el que, de acuerdo con la ecuación 6.156., esta variable independiente no influye. Además el número de revoluciones PFI aplicado, debe ser medio-alto (0,67) para el alargamiento, y alto (1) para los índices de estallido y de desgarró. De acuerdo con las ecuaciones 6.154. a 6.156. la temperatura no influye sobre estas variables dependientes. Estos resultados se puede observar en las figuras VI.3.222. a VI.3.224.

Tabla VI.3.79. Valores de las variables de operación utilizados en el diseño de experimentos empleado en el blanqueo y refinado de las pastas de podas de olivo a la etanolamina (Modelo II)

| ENSAYO | Te (°C) | ti (min) | pH | PB (%) | PA (%) | Rev |
|--------|---------|----------|----|--------|--------|------|
| 1 | 85 | 150 | 11 | 8 | 6 | 0 |
| 2 | 85 | 150 | 11 | 2 | 2 | 0 |
| 3 | 85 | 150 | 9 | 8 | 2 | 0 |
| 4 | 85 | 150 | 9 | 2 | 6 | 0 |
| 5 | 85 | 30 | 11 | 8 | 2 | 0 |
| 6 | 85 | 30 | 11 | 2 | 6 | 0 |
| 7 | 85 | 30 | 9 | 8 | 6 | 0 |
| 8 | 85 | 30 | 9 | 2 | 2 | 0 |
| 9 | 55 | 150 | 11 | 8 | 2 | 0 |
| 10 | 55 | 150 | 11 | 2 | 6 | 0 |
| 11 | 55 | 150 | 9 | 8 | 6 | 0 |
| 12 | 55 | 150 | 9 | 2 | 2 | 0 |
| 13 | 55 | 30 | 11 | 8 | 6 | 0 |
| 14 | 55 | 30 | 11 | 2 | 2 | 0 |
| 15 | 55 | 30 | 9 | 8 | 2 | 0 |
| 16 | 55 | 30 | 9 | 2 | 6 | 0 |
| 17 | 70 | 90 | 10 | 5 | 4 | 0 |
| 18 | 85 | 90 | 10 | 5 | 4 | 500 |
| 19 | 55 | 90 | 10 | 5 | 4 | 500 |
| 20 | 70 | 150 | 10 | 5 | 4 | 500 |
| 21 | 70 | 30 | 10 | 5 | 4 | 500 |
| 22 | 70 | 90 | 11 | 5 | 4 | 500 |
| 23 | 70 | 90 | 9 | 5 | 4 | 500 |
| 24 | 70 | 90 | 10 | 8 | 4 | 500 |
| 25 | 70 | 90 | 10 | 2 | 4 | 500 |
| 26 | 70 | 90 | 10 | 5 | 6 | 500 |
| 27 | 70 | 90 | 10 | 5 | 2 | 500 |
| 28 | 70 | 90 | 10 | 5 | 4 | 500 |
| 29 | 85 | 150 | 11 | 8 | 6 | 1000 |
| 30 | 85 | 150 | 11 | 2 | 2 | 1000 |
| 31 | 85 | 150 | 9 | 8 | 2 | 1000 |
| 32 | 85 | 150 | 9 | 2 | 6 | 1000 |
| 33 | 85 | 30 | 11 | 8 | 2 | 1000 |
| 34 | 85 | 30 | 11 | 2 | 6 | 1000 |
| 35 | 85 | 30 | 9 | 8 | 6 | 1000 |
| 36 | 85 | 30 | 9 | 2 | 2 | 1000 |
| 37 | 55 | 150 | 11 | 8 | 2 | 1000 |
| 38 | 55 | 150 | 11 | 2 | 6 | 1000 |
| 39 | 55 | 150 | 9 | 8 | 6 | 1000 |
| 40 | 55 | 150 | 9 | 2 | 2 | 1000 |
| 41 | 55 | 30 | 11 | 8 | 6 | 1000 |
| 42 | 55 | 30 | 11 | 2 | 2 | 1000 |
| 43 | 55 | 30 | 9 | 8 | 2 | 1000 |
| 44 | 55 | 30 | 9 | 2 | 6 | 1000 |
| 45 | 70 | 90 | 10 | 5 | 4 | 1000 |

Te: Temperatura de trabajo; ti: Tiempo de operación; pH: pH fijado; PB: Porcentaje de perborato sódico respecto a peso de pasta seca; P: Porcentaje de ácido peracético respecto a a peso de pasta seca; Rev; Número de revoluciones PFI

Tabla VI.3.80. Valores normalizados de las variables de operación utilizadas en el diseño de experimentos empleado en el blanqueo de las pastas de podas de olivo a la etanolamina con la mezcla de perborato sódico y ácido peracético,

| ENSAYO | X _{Te} | X _{ti} | X _{pH} | X _{PB} | X _{PA} | X _{rev} |
|--------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|------------------|
| 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | -1 |
| 2 | 1 | 1 | 1 | -1 | -1 | -1 |
| 3 | 1 | 1 | -1 | 1 | -1 | -1 |
| 4 | 1 | 1 | -1 | -1 | 1 | -1 |
| 5 | 1 | -1 | 1 | 1 | -1 | -1 |
| 6 | 1 | -1 | 1 | -1 | 1 | -1 |
| 7 | 1 | -1 | -1 | 1 | 1 | -1 |
| 8 | 1 | -1 | -1 | -1 | -1 | -1 |
| 9 | -1 | 1 | 1 | 1 | -1 | -1 |
| 10 | -1 | 1 | 1 | -1 | 1 | -1 |
| 11 | -1 | 1 | -1 | 1 | 1 | -1 |
| 12 | -1 | 1 | -1 | -1 | -1 | -1 |
| 13 | -1 | -1 | 1 | 1 | 1 | -1 |
| 14 | -1 | -1 | 1 | -1 | -1 | -1 |
| 15 | -1 | -1 | -1 | 1 | -1 | -1 |
| 16 | -1 | -1 | -1 | -1 | 1 | -1 |
| 17 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | -1 |
| 18 | 1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 19 | -1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 20 | 0 | 1 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 21 | 0 | -1 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 22 | 0 | 0 | 1 | 0 | 0 | 0 |
| 23 | 0 | 0 | -1 | 0 | 0 | 0 |
| 24 | 0 | 0 | 0 | 1 | 0 | 0 |
| 25 | 0 | 0 | 0 | -1 | 0 | 0 |
| 26 | 0 | 0 | 0 | 0 | 1 | 0 |
| 27 | 0 | 0 | 0 | 0 | -1 | 0 |
| 28 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 29 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| 30 | 1 | 1 | 1 | -1 | -1 | 1 |
| 31 | 1 | 1 | -1 | 1 | -1 | 1 |
| 32 | 1 | 1 | -1 | -1 | 1 | 1 |
| 33 | 1 | -1 | 1 | 1 | -1 | 1 |
| 34 | 1 | -1 | 1 | -1 | 1 | 1 |
| 35 | 1 | -1 | -1 | 1 | 1 | 1 |
| 36 | 1 | -1 | -1 | -1 | -1 | 1 |
| 37 | -1 | 1 | 1 | 1 | -1 | 1 |
| 38 | -1 | 1 | 1 | -1 | 1 | 1 |
| 39 | -1 | 1 | -1 | 1 | 1 | 1 |
| 40 | -1 | 1 | -1 | -1 | -1 | 1 |
| 41 | -1 | -1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| 42 | -1 | -1 | 1 | -1 | -1 | 1 |
| 43 | -1 | -1 | -1 | 1 | -1 | 1 |
| 44 | -1 | -1 | -1 | -1 | 1 | 1 |
| 45 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 1 |

X_{Te}: Temperatura de trabajo normalizada; X_{ti}: Tiempo de trabajo normalizado; X_{pH}: pH de trabajo normalizado; X_{PB}: Concentración de perborato sódico normalizada; X_{PA}: Concentración de peracético normalizada; X_{rev}: Número de revoluciones PFI normalizado

Tabla VI.3.81. Valores experimentales de las propiedades de las hojas de papel obtenidas a partir del blanqueo de las pastas de podas de olivo a la etanolamina con la mezcla de perborato sódico y ácido peracético, refinadas a (0, 500, 1000) revoluciones PFI (Modelo II)

| Ensayo | SR | IB | LR | IE | AL | ID |
|--------|-------|-------|---------|------|------|------|
| 1 | 20,00 | 73,55 | 2017,84 | 0,99 | 1,39 | 1,63 |
| 2 | 20,00 | 63,93 | 1916,45 | 1,17 | 1,69 | 1,53 |
| 3 | 19,75 | 66,24 | 1896,97 | 1,00 | 1,29 | 1,54 |
| 4 | 22,50 | 73,43 | 2196,89 | 1,17 | 1,62 | 1,41 |
| 5 | 19,00 | 62,89 | 2191,88 | 0,75 | 1,35 | 0,78 |
| 6 | 21,50 | 70,34 | 2071,37 | 1,20 | 1,49 | 1,26 |
| 7 | 20,75 | 64,46 | 1982,60 | 1,24 | 1,51 | 1,62 |
| 8 | 19,50 | 60,10 | 1957,22 | 0,77 | 1,44 | 1,26 |
| 9 | 20,50 | 74,82 | 1952,03 | 1,03 | 1,48 | 1,29 |
| 10 | 22,00 | 70,20 | 2081,37 | 1,47 | 1,55 | 1,57 |
| 11 | 21,00 | 69,11 | 1988,70 | 1,31 | 1,48 | 1,37 |
| 12 | 19,75 | 60,55 | 1980,86 | 1,09 | 1,48 | 1,62 |
| 13 | 21,00 | 74,51 | 2087,32 | 1,43 | 1,50 | 1,69 |
| 14 | 20,00 | 58,01 | 1762,99 | 1,11 | 1,39 | 1,06 |
| 15 | 18,00 | 55,60 | 1801,28 | 0,67 | 1,23 | 0,79 |
| 16 | 20,00 | 64,74 | 2093,90 | 0,81 | 1,44 | 0,94 |
| 17 | 20,50 | 63,92 | 1944,39 | 1,15 | 1,60 | 1,40 |
| 18 | 35,00 | 66,43 | 2565,59 | 2,17 | 3,14 | 2,49 |
| 19 | 36,50 | 62,60 | 2557,46 | 2,06 | 3,06 | 2,46 |
| 20 | 35,00 | 65,97 | 2554,93 | 2,01 | 3,26 | 2,50 |
| 21 | 36,00 | 58,32 | 2747,08 | 2,20 | 3,50 | 2,82 |
| 22 | 38,50 | 67,93 | 3131,47 | 2,43 | 3,35 | 2,51 |
| 23 | 38,50 | 62,80 | 3092,80 | 2,24 | 3,28 | 2,56 |
| 24 | 38,50 | 65,11 | 3046,00 | 2,45 | 3,45 | 2,51 |
| 25 | 38,00 | 61,82 | 3105,80 | 2,36 | 3,51 | 2,39 |
| 26 | 36,50 | 66,87 | 2873,04 | 2,17 | 3,05 | 2,52 |
| 27 | 37,75 | 61,62 | 2865,45 | 2,24 | 3,03 | 2,51 |
| 28 | 36,00 | 64,15 | 2835,07 | 2,17 | 3,24 | 2,52 |
| 29 | 44,00 | 72,87 | 3343,62 | 2,42 | 3,78 | 3,68 |
| 30 | 42,25 | 64,05 | 3174,23 | 2,32 | 3,08 | 3,33 |
| 31 | 45,00 | 63,68 | 3989,64 | 3,02 | 4,12 | 3,55 |
| 32 | 43,50 | 72,88 | 3620,70 | 2,58 | 3,47 | 3,64 |
| 33 | 41,50 | 62,93 | 3406,45 | 2,49 | 2,95 | 3,00 |
| 34 | 41,50 | 69,32 | 3587,59 | 2,47 | 3,08 | 2,93 |
| 35 | 40,00 | 64,17 | 3316,81 | 2,38 | 3,20 | 3,19 |
| 36 | 42,75 | 60,05 | 3240,97 | 2,34 | 3,19 | 3,12 |
| 37 | 41,00 | 64,97 | 3410,28 | 2,52 | 3,04 | 3,19 |
| 38 | 41,50 | 69,34 | 3575,03 | 2,63 | 3,26 | 3,12 |
| 39 | 44,00 | 66,96 | 4010,01 | 3,16 | 4,10 | 3,65 |
| 40 | 41,50 | 60,19 | 3519,42 | 2,59 | 3,10 | 3,56 |
| 41 | 42,75 | 66,27 | 3538,92 | 2,69 | 3,06 | 2,96 |
| 42 | 41,50 | 58,20 | 3253,33 | 2,38 | 2,64 | 3,11 |
| 43 | 41,50 | 55,78 | 3567,59 | 2,46 | 3,18 | 2,89 |
| 44 | 41,50 | 64,57 | 3521,64 | 2,37 | 3,02 | 3,04 |
| 45 | 41,50 | 63,48 | 3367,24 | 2,51 | 3,37 | 3,30 |

SR: Grado de refino (°SR), IB: Blancura (%), ID: Índice de desgarro (mNm²/g), (%), LR: Longitud de ruptura (m), IE: Índice de estallido (kN/g), AL: Alargamiento (%), Ss:

Tabla VI.3.81. Valores de parámetros estadísticos para las ecuaciones que relacionan las variables dependientes de las pastas blanqueadas y refinadas con las variables de operación correspondientes a cada caso estudiado

| Variable dependiente | Parámetros estadísticos | | | | |
|----------------------|-------------------------|--------|----------------|---------|----------------|
| | F de Snedecor | P < | T de Student > | R mult. | R ² |
| SR | 619,5535 | 0,0502 | 2,02 | 0,9949 | 0,9899 |
| IB | 27,017 | 0,0388 | 2,16 | 0,954 | 0,9102 |
| LR | 111,3311 | 0,0435 | 2,1 | 0,983 | 0,9662 |
| IE | 107,4439 | 0,0453 | 2,07 | 0,9797 | 0,9598 |
| AL | 127,2841 | 0,0509 | 2,02 | 0,9799 | 0,9601 |
| ID | 212,8596 | 0,0488 | 2,03 | 0,9822 | 0,9647 |

Tabla VI.3.82. Valores de las variables de operación en el blanqueo de pastas de olivo a la etanolamina con la mezcla de ácido peracético y perborato sódico en una sola etapa, para obtener valores óptimos para las variables dependientes relacionadas con las pastas blanqueadas y hojas de papel (Modelo II).

| Variable dependiente | Valor óptimo de la variable dependiente (máximo o mínimo*) | Valores normalizados de las variables independientes para obtener valores óptimos de las variables dependientes | | | | | |
|----------------------|--|---|------|----|----|----|------|
| | | Te | ti | pH | PB | PA | Rev |
| SR | 17,92 | | -1 | 0 | | -1 | -1 |
| IB | 76,34 | -1 | 1 | 1 | 1 | 1 | -1 |
| LR | 4204,55 | 0 | 0,15 | -1 | -1 | 1 | 1 |
| IE | 2,98 | | 1 | -1 | 1 | 1 | 1 |
| AL | 3,85 | | 1 | -1 | 1 | 1 | 0,67 |
| ID | 3,59 | | 1 | | 1 | 1 | 1 |

Tabla VI.3.83. Valores de las variaciones máximas de las variables dependientes al cambiar una variable de operación manteniendo los restantes en sus valores óptimos, expresados como porcentaje de desviación respecto al óptimo

| Variable dependiente | Valores normalizados de las variables independientes para obtener las desviaciones máxima de las variables dependientes respecto al óptimo, al variar una variable de operación manteniendo las restantes en sus valores óptimos | | | | | |
|----------------------|--|--------|-------|-------|-------|---------|
| | Te | ti | pH | PB | PA | Rev |
| SR | 0,00% | 10,20% | 9,11% | 0,00% | 4,19% | 122,10% |
| IB | 1,36% | 6,35% | 9,76% | 6,75% | 7,22% | 3,76% |
| LR | 7,30% | 6,89% | 7,12% | 6,43% | 5,61% | 38,20% |
| IE | 0,00% | 11,38% | 8,49% | 7,96% | 5,10% | 57,50% |
| AL | 0,00% | 9,39% | 3,09% | 3,74% | 3,61% | 60,51% |
| ID | 0,00% | 9,35% | 0,00% | 5,95% | 9,37% | 53,33% |

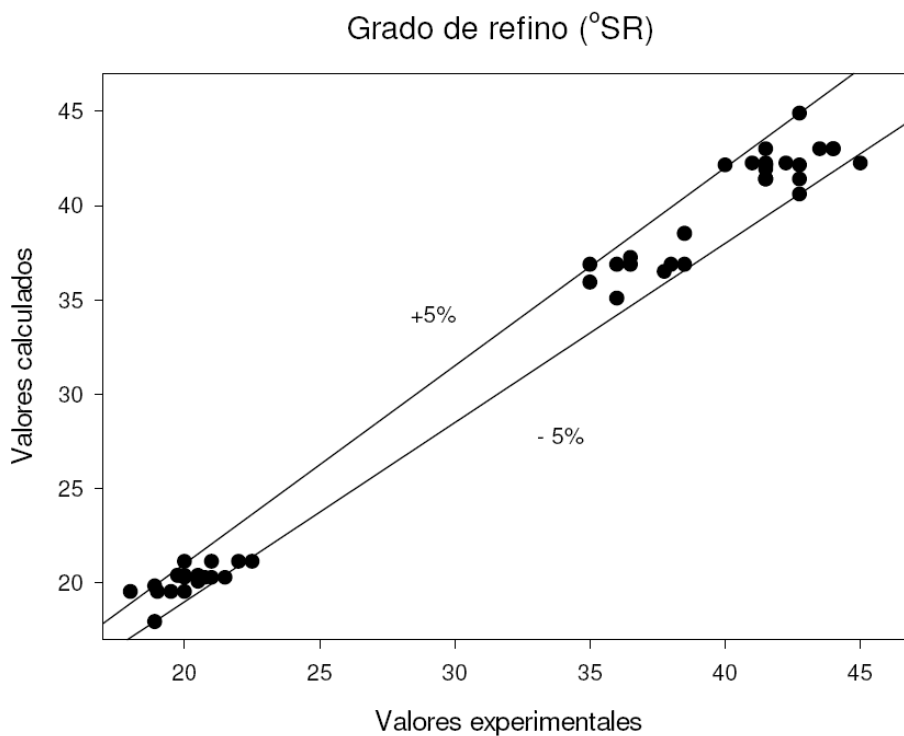


Figura VI.3.213. Grado de refino de las pastas de olivo blanqueadas con la mezcla de perborato sódico y ácido peracético en una sola etapa calculados mediante la ecuación 6.151., frente a los valores experimentales

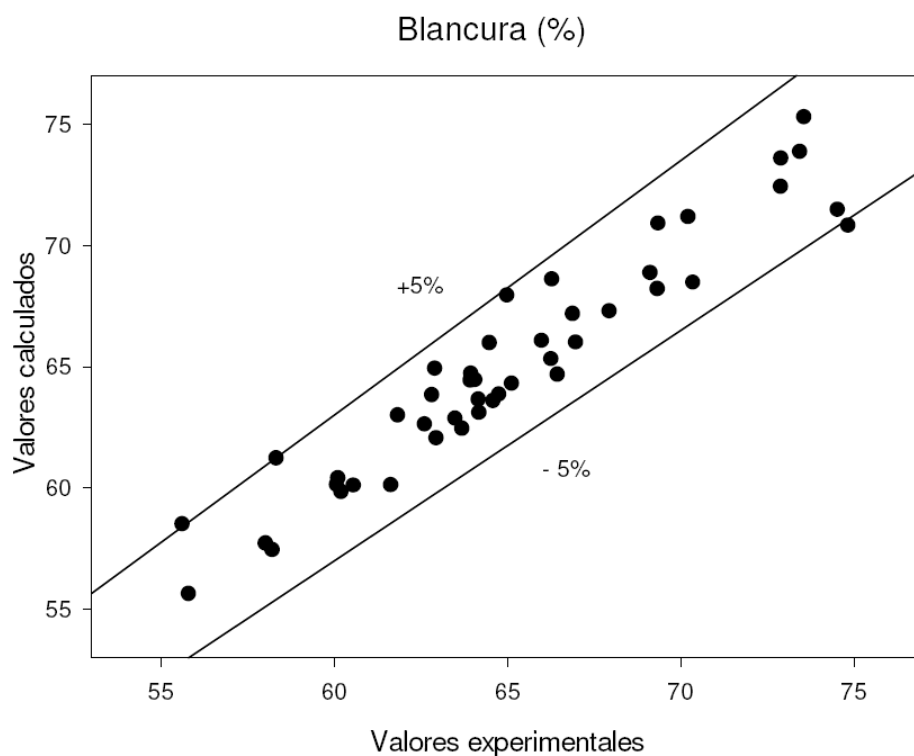


Figura VI.3.214. Blancura de las pastas de olivo blanqueadas con la mezcla de con la mezcla de perborato sódico y ácido peracético en una sola etapa calculados mediante la ecuación 6.152., frente a los valores experimentales

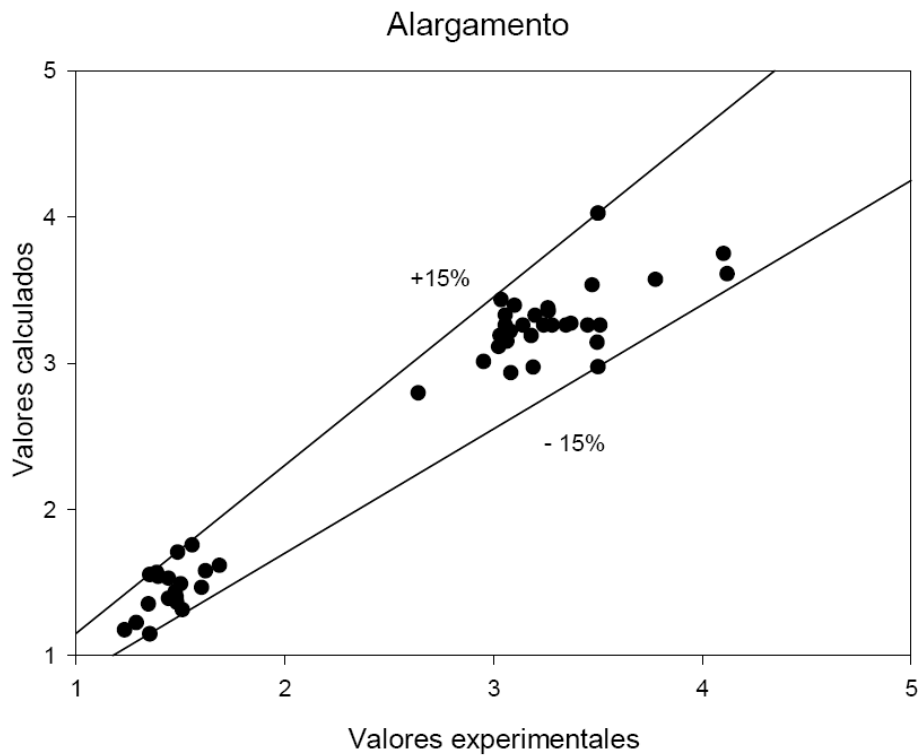


Figura VI.3.215. Alargamiento de las pastas de olivo blanqueadas con la mezcla de perborato sódico y ácido peracético en una sola etapa calculados mediante la ecuación 6.155., frente a los valores experimentales

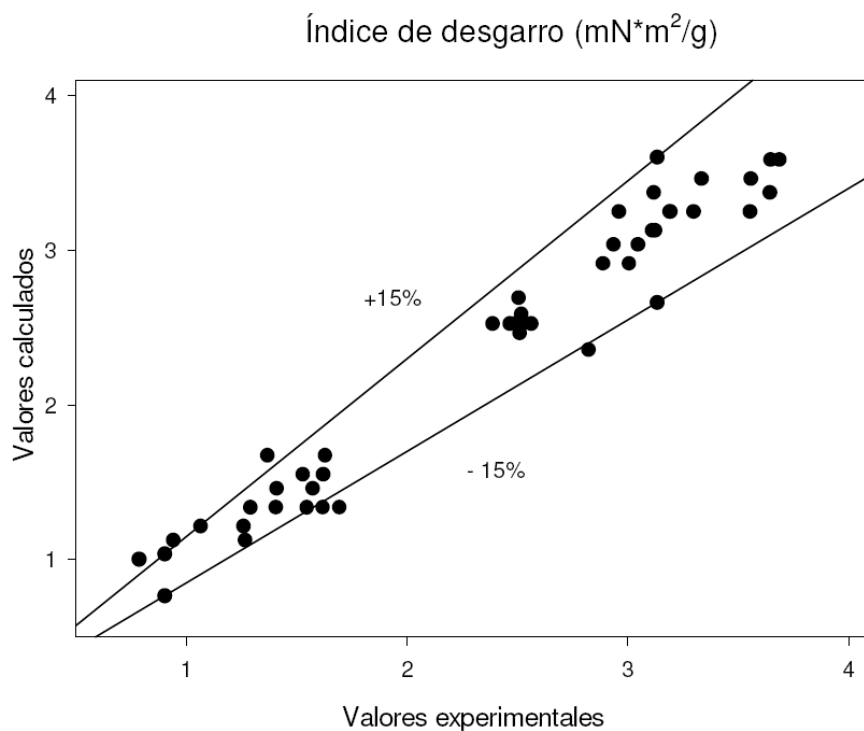


Figura VI.3.216. Índice de desgarro de las pastas de olivo blanqueadas con la mezcla de perborato sódico y ácido peracético en una sola etapa calculados mediante la ecuación 6.156., frente a los valores experimentales

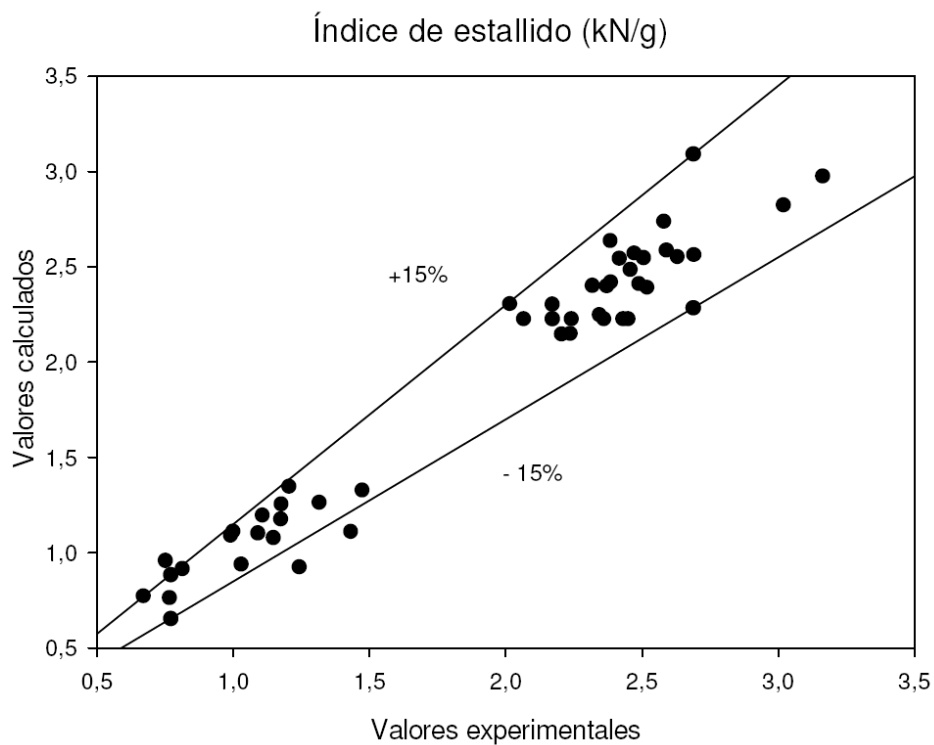


Figura VI.3.217. Índice de estallido de las pastas de olivo blanqueadas con la mezcla de perborato sódico y ácido peracético en una sola etapa calculados mediante la ecuación 6.154., frente a los valores experimentales

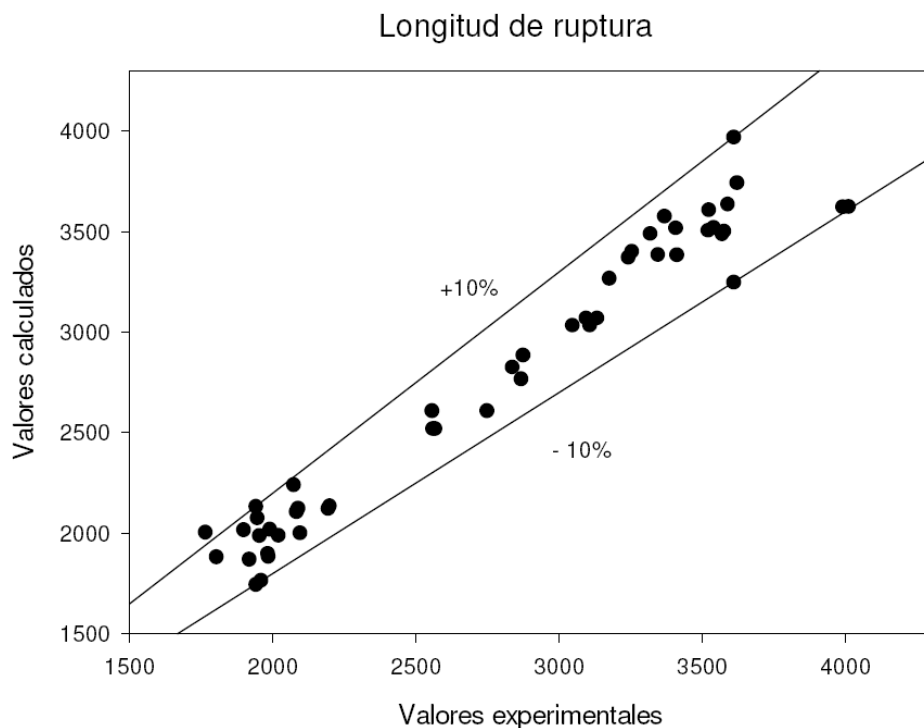


Figura VI.3.219. Longitud de ruptura de las pastas de olivo blanqueadas con la mezcla de perborato sódico y ácido peracético en una sola etapa calculados mediante la ecuación 6.153., frente a los valores experimentales

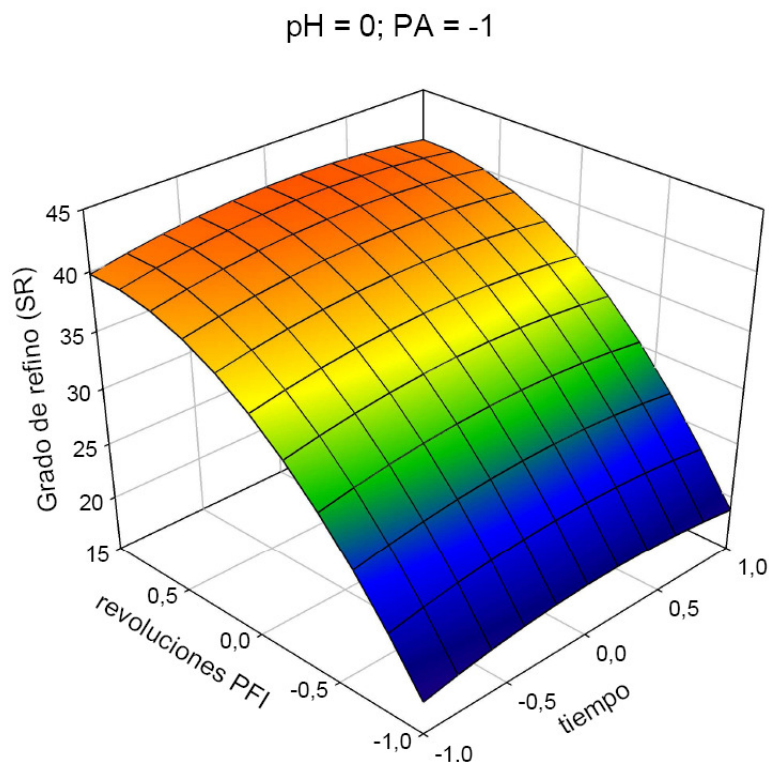


Figura VI.3.220. Variación del grado de refino de las pastas de olivo a la etanolamina blanqueadas con la mezcla de ácido peracético y perborato sódico en una sola etapa, con el tiempo y el número de revoluciones PFI, manteniendo otras variables independientes en sus valores óptimos (Modelo II)

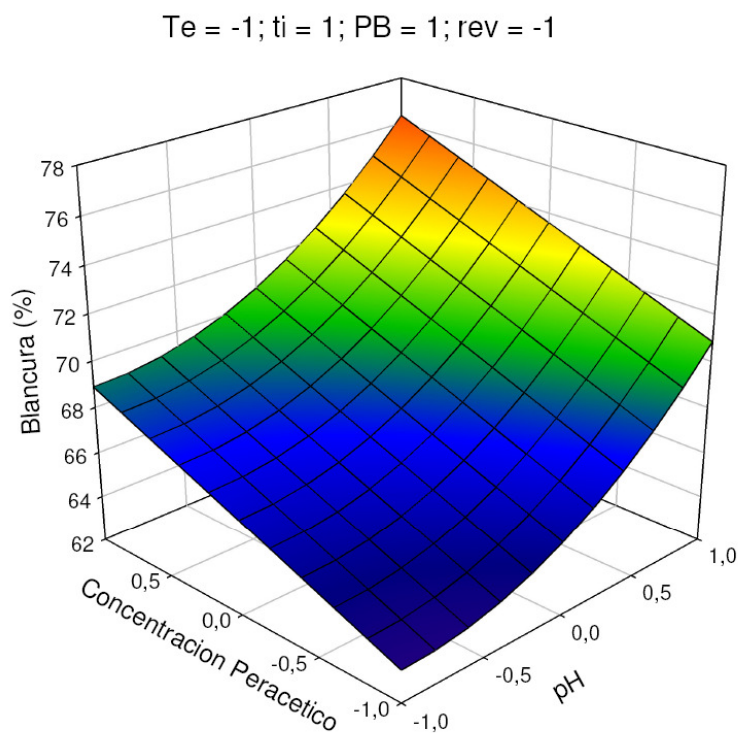


Figura VI.3.221. Variación de la blancura de las pastas de olivo a la etanolamina blanqueadas con la mezcla de ácido peracético y perborato sódico en una sola etapa, con la concentración de peracético y el pH, manteniendo otras variables independientes en sus valores óptimos (Modelo II)

$t_i = 0,15$; $\text{pH} = -1$; $\text{PA} = 1$; $\text{PB} = -1$

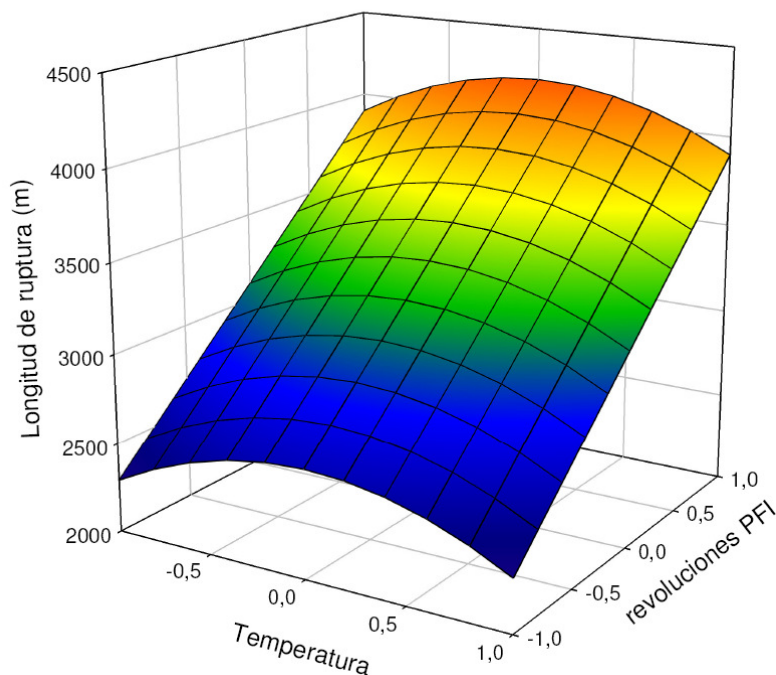


Figura VI.3.222. Variación de la longitud de ruptura de las hojas de papel obtenidas a partir de las pastas de olivo a la etanolamina blanqueadas con la mezcla de ácido peracético y perborato sódico en una sola etapa, con el número de revoluciones PFI y la temperatura, manteniendo otras variables independientes en sus valores óptimos (Modelo II)

$\text{pH} = -1$; $\text{PB} = 1$; $\text{PA} = 1$

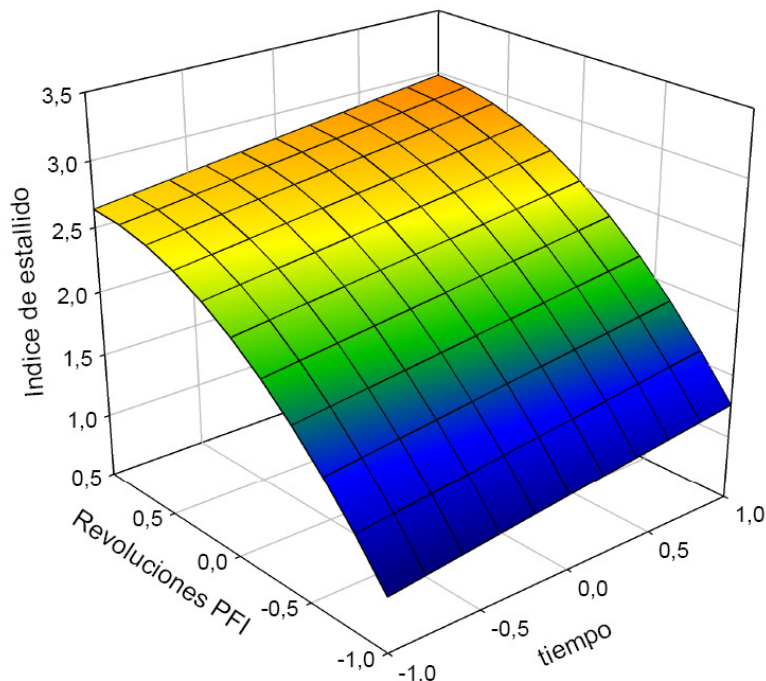


Figura VI.3.223. Variación del índice de estallido de las hojas de papel obtenidas a partir de las pastas de olivo a la etanolamina blanqueadas con la mezcla de ácido peracético y perborato sódico en una sola etapa, con el número de revoluciones PFI y el tiempo, manteniendo otras variables independientes en sus valores óptimos (Modelo II)

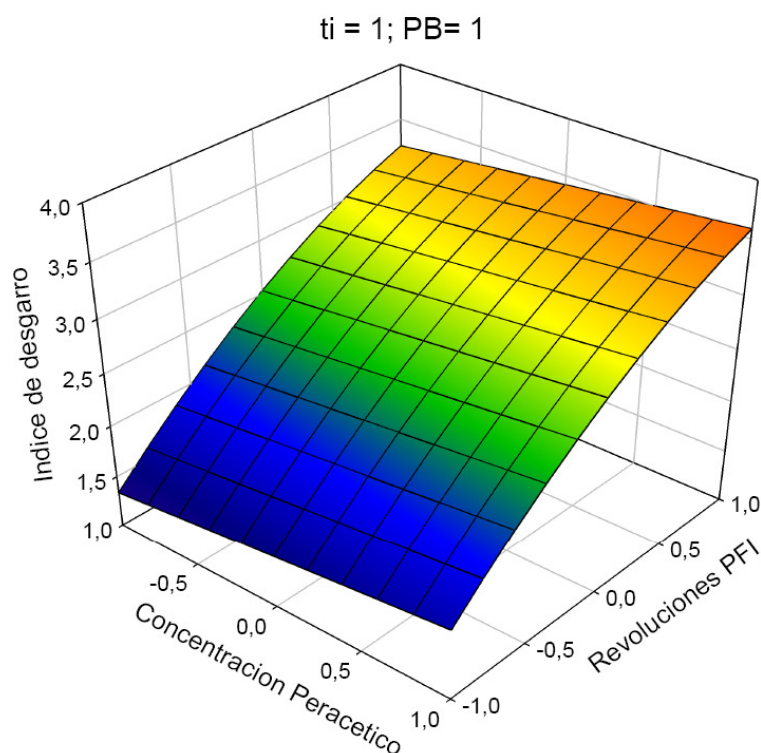


Figura VI.3.224. Variación del índice de desgarro de las hojas de papel obtenidas a partir de las pastas de olivo a la etanolamina blanqueadas con la mezcla de ácido peracético y perborato sódico en una sola etapa, con la concentración de peracético y el número de revoluciones PFI, manteniendo otras variables independientes en sus valores óptimos (Modelo II)

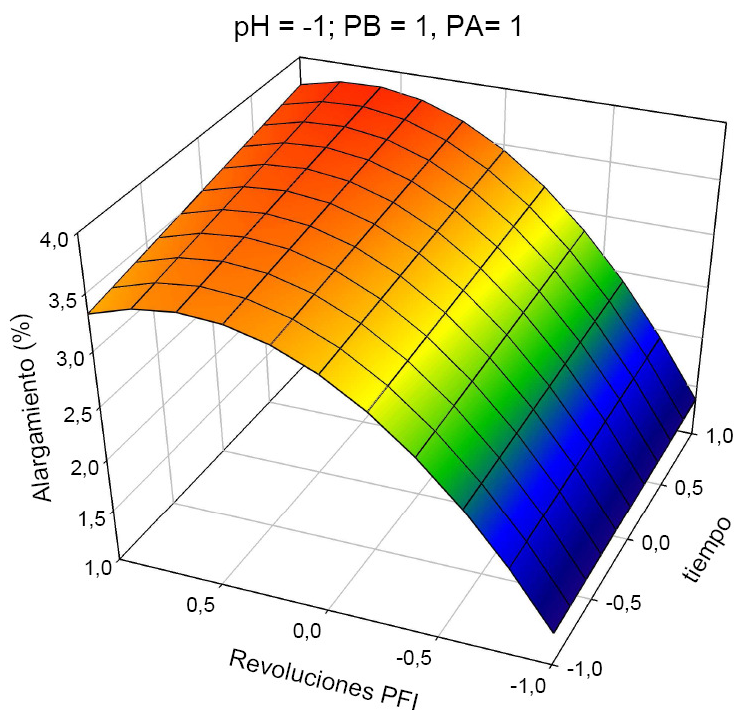


Figura VI.3.225. Variación del alargamiento de las hojas de papel obtenidas a partir de las pastas de olivo a la etanolamina blanqueadas con la mezcla de ácido peracético y perborato sódico en una sola etapa, con el tiempo y el número de revoluciones PFI, manteniendo otras variables independientes en sus valores óptimos (Modelo II)

VI. 3.3.2.3.1. Condiciones de operación más favorables

Del análisis de las tablas VI.3.82. y VI.3.83 y de las distintas figuras (similares a las figuras VI.3.214. a VI.3.219.) se pueden deducir los cambios en las condiciones de operación que afectarán o no de manera significativa a las variables dependientes consideradas. De esta manera se pueden obtener las condiciones de operación más favorables para conseguir propiedades aceptables de las diferentes variables dependientes.

Con el objetivo de proporcionar una propuesta tendente a obtener las condiciones de operación aptas para proporcionar las pastas y hojas de papel correspondientes, con buenas propiedades, respetando a la vez el medioambiente y ahorrando los costes del proceso, se procede como se indica en los párrafos siguientes.

Atendiendo a la conjunción de las tablas VI.3.82. y VI.3.83., pueden proponerse varias alternativas para los valores de las variables de operación, de manera que se obtengan pastas y hojas de papel con características no muy alejadas de sus valores óptimos, y al mismo tiempo se reduzca el consumo de energía, reactivos y capital inmovilizado para las instalaciones industriales, al operar con valores de temperatura, tiempo, pH y concentraciones de perácido y perborato menores que los máximos considerados:

Al simular, con los supuestos arriba señalados, el proceso de blanqueo mediante la aplicación de las ecuaciones 6.151. a 6.156., vinculados a cada caso considerado, se encuentran los valores correspondientes de las variables dependientes relacionadas con las pastas y con las hojas de papel obtenidas de ellas, que se presentan en la tabla VI.3.84. En dicha tabla también se encuentran las desviaciones porcentuales de las variables dependientes respecto a sus valores óptimos.

De acuerdo con la tabla VI.3.84, se puede observar que trabajar bajo las condiciones anteriores supone:

- A)** Valores de la temperatura altos (0,93), del tiempo altos (1), del pH bajos (-1), de la concentración de perborato bajos (-1), de la de concentración de peracético altos (1), y del número de revoluciones PFI altos (1)
- B)** Valores de la temperatura bajos (-1), del tiempo altos (1), del pH medio altos (0,34), de la concentración de perborato altos (1), y de la de concentración de peracético altos (1) y del número de revoluciones PFI bajos (-1).

Al simular, con los supuestos arriba señalados, el proceso de blanqueo mediante la aplicación de las ecuaciones 6.151. a 6.156., vinculados a cada caso considerado, se encuentran los valores correspondientes de las variables dependientes relacionadas con las pastas y con las hojas de papel obtenidas de ellas, que se presentan en la tabla VI.3.84. En dicha tabla también

se encuentran las desviaciones porcentuales de las variables dependientes respecto a sus valores óptimos.

De acuerdo con la tabla VI.3.84, se puede observar que trabajar bajo las condiciones anteriores supone:

CASO A: Buenos resultados de las propiedades de la resistencia de las hojas de papel obtenidas, que difieren menos de un 10% de sus valores óptimos. El valor del índice de estallido (2,74 kN/g), de la longitud de ruptura (3784,11 m), del alargamiento (3,53%), y del índice de desgarr (3,37 mNm²/g), se desvían de sus valores óptimos en menos de un 8, 10, 8, 6%, respectivamente. El valor de la blancura (73,42%), se desvía en un 4% de su valor óptimo.

CASO B: Se obtiene pasta con un valor de grado de refino (19,71 °SR) que se desvía en menos de un 10% de su valor óptimo. Se obtiene las bastas con el elevado valor de la blancura (72,19%), que se desvía en un 5% de su valor óptimo, Sin embargo, comparándolo con el supuesto anterior, se obtiene las pastas con peores propiedades de resistencia de las hojas de papel. He de señalar que este modo de operación repercute favorablemente sobre los costes del proceso, puesto que se reduce la temperatura (55°C) y se elimina el proceso de refinado de las pastas

Tabla VI.3.84. Valores de las variables dependientes consideradas en el blanqueo de las pastas y sus desviaciones respecto a los valores óptimos, al operar bajo las condiciones de operación que se especifican (Modelo II)

| Variable dependiente | | Valor de la variable dependiente y desviación respecto a su valor óptimo | |
|----------------------|------------|--|---------|
| | | Caso a | Caso b |
| SR | Valor | 43,01 | 19,71 |
| | Desviación | 140,01 | 10,00 |
| LR | Valor | 3784,11 | 1783,99 |
| | Desviación | 10,00 | 57,57 |
| ID | Valor | 3,37 | 1,67 |
| | Desviación | 5,95 | 53,33 |
| AL | Valor | 3,53 | 1,48 |
| | Desviación | 8,12 | 61,47 |
| IE | Valor | 2,74 | 1,15 |
| | Desviación | 7,97 | 61,38 |
| IB | Valor | 73,42 | 72,19 |
| | Desviación | 3,83 | 5,43 |

Caso a: temperatura =84°C; tiempo = 149,96min.; pH = 9; concentración de perborato = 2%; concentración de peracético =6%, refino = 1000 revoluciones PFI
 Caso b: temperatura =55°C; tiempo = 150min.; pH = 10,34; concentración de perborato =8%; concentración de peracético =6%, refino = 0 revoluciones PFI

VI.3.3.2.4. Propiedades las pastas y de hojas de papel refinadas a 500, 750, 1000 revoluciones PFI (Modelo III)

Los valores considerados para las variables independientes de operación elegidas (temperatura, tiempo de proceso, pH y concentración de ácido peracético y perborato sódico y número de revoluciones PFI), para los cuarenticinco experimentos que requiere el diseño factorial de experimentos seguido, se presentan en la tabla VI.3.85. Estos valores corresponden a los valores normalizados que se presentan en la tabla VI.3.80., del apartado anterior (VI.3.3.2.3.)

Los resultados obtenidos para las variables que caracterizan a las pastas celulósicas obtenidas y a las hojas de papel correspondientes (grado de refino, índice de blancura, índice de desgarro, índice de estallido, alargamiento, longitud de ruptura) se presentan en la tabla VI.3.87

Los valores presentados en dichas tablas, en la mayoría de los casos, difieren en menos del 15% de sus valores medios, obtenidos en tres determinaciones distintas en otros tantos experimentos, en cada caso.

Actuando de manera similar que en los apartados precedentes, al ajustar los datos experimentales a un modelo polinómico de segundo grado mediante un programa de regresión múltiple, para las distintas variables dependientes, las ecuaciones relacionadas con las propiedades de las pastas y de hojas de papel resultantes son las siguientes:

$$\text{SR} = 40.9091 + 2.5221X_{\text{rev}} - 1.2400X_{\text{rev}}^2 + 0.5547X_{\text{Te}}X_{\text{ti}} \quad 6.157.$$

$$\text{IB} = 63.4966 + 1.5543X_{\text{Te}} + 2.4542X_{\text{ti}} + 1.1430X_{\text{pH}} + 3.5510X_{\text{PA}} + 0.8916X_{\text{Te}}^2 - 1.5162X_{\text{ti}}^2 + 2.0088X_{\text{pH}}^2 - 0.3820X_{\text{ti}}X_{\text{pH}} + 0.4542X_{\text{ti}}X_{\text{PB}} - 0.2762X_{\text{ti}}X_{\text{rev}} + 0.5952X_{\text{pH}}X_{\text{PB}} - 0.5892X_{\text{PB}}X_{\text{PA}} \quad 6.158$$

$$\text{LR} = 3\,314.1700 + 258.0590X_{\text{rev}} - 448.7719X_{\text{Te}}^2 + 383.4688X_{\text{PB}}^2 - 75.4099X_{\text{ti}}X_{\text{pH}} + 79.6306X_{\text{ti}}X_{\text{rev}} - 105.1833X_{\text{PB}}X_{\text{PA}} \quad 6.159.$$

$$\text{AL} = 3.5302 - 0.1136X_{\text{pH}} + 0.0925X_{\text{PB}} + 0.1407X_{\text{rev}} - 0.4105X_{\text{Te}}^2 + 0.1712X_{\text{ti}}X_{\text{rev}} \quad 6.160.$$

$$\text{IE} = 2.5038 + 0.1738X_{\text{rev}} - 0.1307X_{\text{Te}}^2 - 0.0774X_{\text{ti}}X_{\text{pH}} + 0.0785X_{\text{ti}}X_{\text{rev}} \quad 6.161.$$

$$\text{ID} = 3.3040 + 0.0832X_{\text{ti}} + 0.3466X_{\text{rev}} - 0.4554X_{\text{Te}}^2 + 0.4780X_{\text{PA}}^2 - 0.4210X_{\text{rev}}^2 + 0.1295X_{\text{ti}}X_{\text{rev}} \quad 6.162.$$

Donde: SR representa el grado de refino (°SR), IB la blancura de las hojas (%), LR la longitud de ruptura (m), AL el alargamiento (%), IE el índice de estallido (kN/g), ID el índice de desgarro (mNm²/g), X_{Te} la temperatura normalizada, X_{ti} el tiempo de proceso normalizado, X_{pH} el pH normalizado, X_{PB} la concentración de perborato sódico normalizada, X_{PA} la concentración de ácido peracético normalizada, X_{rev} en número de revoluciones PFI aplicado.

En la tabla VI.3.89. se presentan los valores de F de Snedecor, los mayores de p, los menores de t de Student, r múltiple y r cuadrado para las ecuaciones anteriores correspondientes a todos los casos considerados.

Al representar los valores de las variables dependientes calculados mediante las ecuaciones 6.157. a 6.162., frente a los experimentales, de la tabla VI.3.87., se observa que se reproducen

los errores menores del 3% para la blancura, del 8% para el grado de refino, del 10% para la longitud de ruptura y el índice de desgarró, del 15% para el alargamiento y el índice de estallido. Estos resultados se puede observar en las gráficas VI.3.226 a VI.3.231.

En la tabla VI.3.90. se presentan los valores óptimos de las variables dependientes consideradas y los correspondientes valores normalizados de las variables de operación requeridos, mediante la programación no lineal múltiple [290] siguiendo el método de More y Toraldo [291], de forma similar que en los apartados anteriores.

En la tabla VI.3.91. se muestran los valores de los porcentajes de desviaciones máximas respecto a sus valores óptimos calculados para las variables dependientes consideradas, de manera similar que en los apartados anteriores. De ahí que, de forma general podamos concluir que el número de revoluciones PFI aplicadas, es la variable que repercute en la mayor medida sobre los valores del grado de refino (13,78%), de la longitud de ruptura (12,24%), del índice de estallido (12,27%), y del índice de desgarró (20,73%). La temperatura (10,14%) y el tiempo (8,46%) de la operación son las variables que mas influyen sobre el valor del alargamiento. Mientras que el valor de la blancura es mas sensible a los cambios del tiempo (7,59%) y de la concentración de peracético (8,01%). El pH de la operación es la variable que repercute en la menor medida sobre los valores de las variables dependientes analizadas, con la excepción de la blancura donde el pH es la variable de la medio-alta influencia (5,58%).

Las variaciones del las variables dependientes consideradas en función de las de operación mas influyentes, manteniendo las otras variables en sus valores óptimos se puede observar en las figuras VI.3.232. a VI.3.237.

De modo similar que en los apartados anteriores, para que el grado de refino sea mínimo (36,59 °SR) hay que emplear el valor bajo (-1) del número de revoluciones PFI, el tiempo corto (-1) de operación, y la temperatura elevada (1). De acuerdo con la ecuación 6.157., las restantes variables de operación no influyen sobre el valor del grado de refino, tal y como se puede observar en la figura VI.3.232. En cambio, el valor máximo de blancura (73,95%), se alcanza en los valores altos de temperatura, de pH, y de concentraciones de ácido peracético y perborato sódico (1) y el tiempo elevado (0,92), mientras que el número de revoluciones PFI, debe permanecer en su valor bajo (-1). En la figura VI.3.233., se puede estimar el cambio del valor de la blancura a medida que aumenta la concertación de peracético y el tiempo de la operación.

Si el objetivo de operación es conseguir las hojas de papel con los valores máximos de la longitud de la longitud de ruptura (4215,92 m), alargamiento (4,05 %), índice de estallido (2,83 kN/g), e índice de desgarró (4,00 mNm²/g), conviene operar en tiempo alto (1), temperatura media (0) y en pH bajo (-1), excluyendo al índice de desgarró, sobre el que no influye esta variable independiente. Igualmente, la concentración de perborato sódico no influye sobre el

valor de los índices de estallido y de desgarro, sin embargo, debe ser alta (1) para longitud de ruptura y alargamiento. Además, para lograr el valor máximo de longitud de ruptura e índice de desgarro, la concentración de ácido peracético debe ser baja (-1). Por otro lado, esta variable independiente no repercute sobre el valor de alargamiento e índice de estallido. Para obtener el valor óptimo de índice de desgarro, el número de revoluciones PFI debe ser medio-alto (0,57), y por otro lado, alto (1) para las restantes variables dependientes estudiadas.

En las figuras VI.3.234. a VI.3. 237. se puede observar la variación de los valores de la longitud de ruptura, del índice de desgarro, del alargamiento, y del índice de estallido, en función de las variables mas influyentes de la operación, manteniendo las otras en sus valores mas deseados.

Tabla VI.3.85. Valores de las variables de operación utilizados en el diseño de experimentos empleado en el blanqueo y refinado de las pastas de podas de olivo a la etanolamina (Modelo III)

| ENSAYO | Te (°C) | ti (min) | pH | PB (%) | PA (%) | Rev |
|--------|---------|----------|----|--------|--------|------|
| 1 | 85 | 150 | 11 | 8 | 6 | 500 |
| 2 | 85 | 150 | 11 | 2 | 2 | 500 |
| 3 | 85 | 150 | 9 | 8 | 2 | 500 |
| 4 | 85 | 150 | 9 | 2 | 6 | 500 |
| 5 | 85 | 30 | 11 | 8 | 2 | 500 |
| 6 | 85 | 30 | 11 | 2 | 6 | 500 |
| 7 | 85 | 30 | 9 | 8 | 6 | 500 |
| 8 | 85 | 30 | 9 | 2 | 2 | 500 |
| 9 | 55 | 150 | 11 | 8 | 2 | 500 |
| 10 | 55 | 150 | 11 | 2 | 6 | 500 |
| 11 | 55 | 150 | 9 | 8 | 6 | 500 |
| 12 | 55 | 150 | 9 | 2 | 2 | 500 |
| 13 | 55 | 30 | 11 | 8 | 6 | 500 |
| 14 | 55 | 30 | 11 | 2 | 2 | 500 |
| 15 | 55 | 30 | 9 | 8 | 2 | 500 |
| 16 | 55 | 30 | 9 | 2 | 6 | 500 |
| 17 | 70 | 90 | 10 | 5 | 4 | 500 |
| 18 | 85 | 90 | 10 | 5 | 4 | 750 |
| 19 | 55 | 90 | 10 | 5 | 4 | 750 |
| 20 | 70 | 150 | 10 | 5 | 4 | 750 |
| 21 | 70 | 30 | 10 | 5 | 4 | 750 |
| 22 | 70 | 90 | 11 | 5 | 4 | 750 |
| 23 | 70 | 90 | 9 | 5 | 4 | 750 |
| 24 | 70 | 90 | 10 | 8 | 4 | 750 |
| 25 | 70 | 90 | 10 | 2 | 4 | 750 |
| 26 | 70 | 90 | 10 | 5 | 6 | 750 |
| 27 | 70 | 90 | 10 | 5 | 2 | 750 |
| 28 | 70 | 90 | 10 | 5 | 4 | 750 |
| 29 | 85 | 150 | 11 | 8 | 6 | 1000 |
| 30 | 85 | 150 | 11 | 2 | 2 | 1000 |
| 31 | 85 | 150 | 9 | 8 | 2 | 1000 |
| 32 | 85 | 150 | 9 | 2 | 6 | 1000 |
| 33 | 85 | 30 | 11 | 8 | 2 | 1000 |
| 34 | 85 | 30 | 11 | 2 | 6 | 1000 |
| 35 | 85 | 30 | 9 | 8 | 6 | 1000 |
| 36 | 85 | 30 | 9 | 2 | 2 | 1000 |
| 37 | 55 | 150 | 11 | 8 | 2 | 1000 |
| 38 | 55 | 150 | 11 | 2 | 6 | 1000 |
| 39 | 55 | 150 | 9 | 8 | 6 | 1000 |
| 40 | 55 | 150 | 9 | 2 | 2 | 1000 |
| 41 | 55 | 30 | 11 | 8 | 6 | 1000 |
| 42 | 55 | 30 | 11 | 2 | 2 | 1000 |
| 43 | 55 | 30 | 9 | 8 | 2 | 1000 |
| 44 | 55 | 30 | 9 | 2 | 6 | 1000 |
| 45 | 70 | 90 | 10 | 5 | 4 | 1000 |

Te: Temperatura de trabajo; ti: Tiempo de operación; pH: pH fijado; PB: Porcentaje de perborato sódico respecto a peso de pasta seca; PA: Porcentaje de ácido peracético respecto a peso de pasta seca; Rev: Número de revoluciones PFI

Tabla VI.3.86. Valores experimentales de las propiedades de las hojas de papel obtenidas a partir del blanqueo de las pastas de podas de olivo a la etanolamina con la mezcla de perborato sódico y ácido peracético, refinadas a 500, 750, 1000 revoluciones PFI (Modelo III)

| Ensayo | SR | IB | LR | IE | AL | ID |
|--------|-------|-------|---------|------|------|------|
| 1 | 38,50 | 73,66 | 2751,54 | 2,14 | 2,80 | 2,68 |
| 2 | 36,50 | 64,32 | 2911,41 | 1,95 | 2,59 | 2,43 |
| 3 | 36,50 | 65,99 | 2959,48 | 2,15 | 2,98 | 2,51 |
| 4 | 39,00 | 72,96 | 3171,15 | 2,38 | 3,17 | 2,52 |
| 5 | 37,50 | 61,92 | 3111,38 | 2,25 | 2,91 | 2,74 |
| 6 | 38,50 | 69,44 | 3474,39 | 2,45 | 3,10 | 2,59 |
| 7 | 34,00 | 64,81 | 2662,08 | 1,94 | 2,93 | 2,38 |
| 8 | 38,50 | 59,66 | 3030,65 | 2,31 | 3,12 | 2,46 |
| 9 | 38,00 | 64,74 | 3089,02 | 2,27 | 3,14 | 2,55 |
| 10 | 36,50 | 69,90 | 2758,64 | 2,11 | 2,83 | 2,36 |
| 11 | 35,50 | 69,12 | 2885,13 | 2,17 | 2,84 | 2,62 |
| 12 | 34,50 | 60,61 | 2721,57 | 2,01 | 2,53 | 2,48 |
| 13 | 39,50 | 65,51 | 3199,03 | 2,53 | 3,14 | 2,77 |
| 14 | 35,50 | 58,30 | 2713,68 | 1,93 | 2,68 | 2,35 |
| 15 | 39,00 | 55,29 | 3054,47 | 2,25 | 3,27 | 2,80 |
| 16 | 38,00 | 63,90 | 3340,79 | 2,39 | 3,60 | 2,73 |
| 17 | 36,00 | 64,15 | 2835,07 | 2,17 | 3,24 | 2,52 |
| 18 | 39,75 | 66,20 | 2902,33 | 2,36 | 3,19 | 2,82 |
| 19 | 39,00 | 62,41 | 2881,57 | 2,28 | 3,00 | 2,93 |
| 20 | 38,50 | 65,57 | 3146,61 | 2,37 | 3,33 | 3,13 |
| 21 | 41,00 | 58,22 | 3268,38 | 2,51 | 3,45 | 3,10 |
| 22 | 44,50 | 67,29 | 3623,16 | 2,77 | 3,84 | 3,42 |
| 23 | 40,50 | 63,55 | 3454,07 | 2,44 | 3,95 | 3,26 |
| 24 | 42,00 | 64,19 | 3857,64 | 2,76 | 3,96 | 3,41 |
| 25 | 41,75 | 61,81 | 3590,74 | 2,69 | 3,77 | 3,35 |
| 26 | 40,00 | 66,63 | 3145,65 | 2,33 | 3,27 | 3,80 |
| 27 | 43,00 | 60,91 | 3803,86 | 2,75 | 3,31 | 3,81 |
| 28 | 40,00 | 63,66 | 3130,39 | 2,25 | 3,34 | 3,34 |
| 29 | 44,00 | 72,87 | 3343,62 | 2,42 | 3,78 | 3,68 |
| 30 | 42,25 | 64,05 | 3174,23 | 2,32 | 3,08 | 3,33 |
| 31 | 45,00 | 63,68 | 3989,64 | 3,02 | 4,12 | 3,55 |
| 32 | 43,50 | 72,88 | 3620,70 | 2,58 | 3,47 | 3,64 |
| 33 | 41,50 | 62,93 | 3406,45 | 2,49 | 2,95 | 3,00 |
| 34 | 41,50 | 69,32 | 3587,59 | 2,47 | 3,08 | 2,93 |
| 35 | 40,00 | 64,17 | 3316,81 | 2,38 | 3,20 | 3,19 |
| 36 | 42,75 | 60,05 | 3240,97 | 2,34 | 3,19 | 3,12 |
| 37 | 41,00 | 64,97 | 3410,28 | 2,52 | 3,04 | 3,19 |
| 38 | 41,50 | 69,34 | 3575,03 | 2,63 | 3,26 | 3,12 |
| 39 | 44,00 | 66,96 | 4010,01 | 3,16 | 4,10 | 3,65 |
| 40 | 41,50 | 60,19 | 3519,42 | 2,59 | 3,10 | 3,56 |
| 41 | 42,75 | 66,27 | 3538,92 | 2,69 | 3,06 | 2,96 |
| 42 | 41,50 | 58,20 | 3253,33 | 2,38 | 2,64 | 3,11 |
| 43 | 41,50 | 55,78 | 3567,59 | 2,46 | 3,18 | 2,89 |
| 44 | 41,50 | 64,57 | 3521,64 | 2,37 | 3,02 | 3,04 |
| 45 | 41,50 | 63,48 | 3367,24 | 2,51 | 3,37 | 3,30 |

SR: Grado de refinado (°SR), IB: Blancura (%), ID: Índice de desgarro (mNm²/g), (%), LR: Longitud de ruptura (m), IE: Índice de estallido (kN/g), AL: Alargamiento (%)

Tabla VI.3.87. Valores de parámetros estadísticos para las ecuaciones que relacionan las variables dependientes de las pastas blanqueadas y refinadas con las variables de operación

| Variable dependiente | Parámetros estadísticos | | | | |
|----------------------|-------------------------|--------|----------------|---------|----------------|
| | F de Snedecor | P < | T de Student > | R mult. | R ² |
| SR | 35,0542 | 0,0436 | 2,08 | 0,8482 | 0,7195 |
| IB | 128,1086 | 0,0474 | 2,06 | 0,9898 | 0,9796 |
| LR | 15,4268 | 0,0401 | 2,13 | 0,842 | 0,7089 |
| IE | 11,2836 | 0,0493 | 2,03 | 0,7281 | 0,5302 |
| AL | 10,4877 | 0,0503 | 2,02 | 0,7573 | 0,5735 |
| ID | 52,3971 | 0,0025 | 3,23 | 0,9445 | 0,8922 |

Tabla VI.3.88. Valores de las variables de operación en el blanqueo de pastas de olivo a la etanolamina con la mezcla de ácido peracético y perborato sódico en una sola etapa, para obtener valores óptimos para las variables dependientes relacionadas con las pastas blanqueadas y hojas de papel (Modelo III)

| Variable dependiente | Valor óptimo de la variable dependiente (máximo o mínimo*) | Valores normalizados de las variables independientes para obtener valores óptimos de las variables dependientes | | | | | |
|----------------------|--|---|------|----|----|----|------|
| | | Te | ti | pH | PB | PA | Rev |
| SR** | 36,5923 | 1 | -1 | | | | -1 |
| IB | 73,95 | 1 | 0,92 | 1 | 1 | 1 | -1 |
| LR | 4215,92 | 0 | 1 | -1 | 1 | -1 | 1 |
| IE | 2,83 | 0 | 1 | -1 | | | 1 |
| AL | 4,05 | 0 | 1 | -1 | 1 | | 1 |
| ID | 4,00 | 0 | 1 | | | -1 | 0,57 |

Tabla VI.3.89. Valores de las variaciones máximas de las variables dependientes al cambiar una variable de operación manteniendo los restantes en sus valores óptimos, expresados como porcentaje de desviación respecto al óptimo

| Variable dependiente | Valores normalizados de las variables independientes para obtener las desviaciones máxima de las variables dependientes respecto al óptimo, al variar una variable de operación manteniendo las restantes en sus valores óptimos | | | | | |
|----------------------|--|--------|-------|--------|--------|--------|
| | Te | ti | pH | PB | PA | Rev |
| SR | 3,03% | 3,03% | 0,00% | 0,00% | 0,00% | 13,78% |
| IB | 4,22% | 7,59% | 5,58% | 0,02% | 8,01% | 0,00% |
| LR | 10,64% | 7,35% | 0,00% | 11,76% | 4,99% | 12,24% |
| IE | 4,61% | 11,00% | 0,00% | 0,00% | 0,00% | 12,27% |
| AL | 10,14% | 8,46% | 5,61% | 4,57% | 0,00% | 6,95% |
| ID | 11,39% | 7,82% | 0,00% | 0,00% | 11,95% | 20,73% |

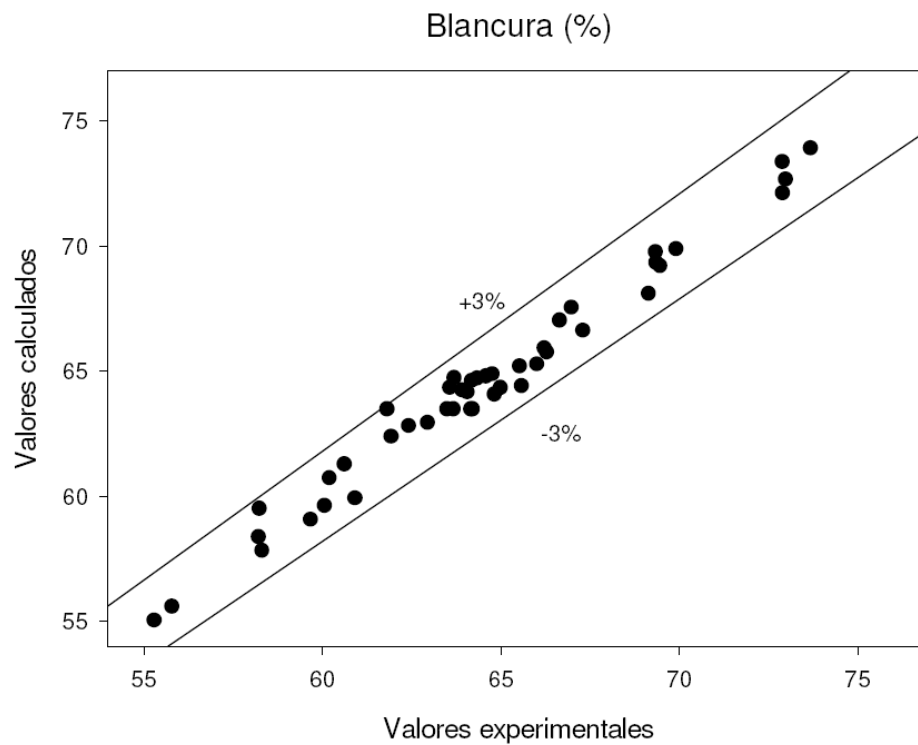


Figura VI.3.226. Blancura de las pastas de olivo blanqueadas con la mezcla de con la mezcla de perborato sódico y ácido peracético en una sola etapa calculados mediante la ecuación 6.158., frente a los valores experimentales

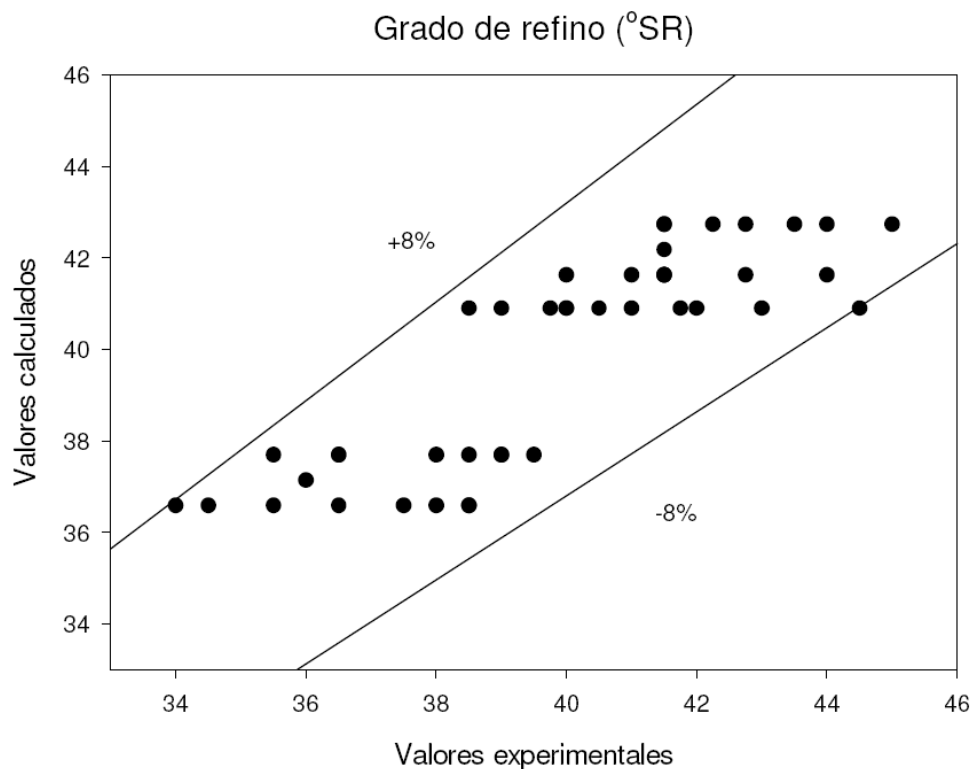


Figura VI.3.227. Grado de refino de las pastas de olivo blanqueadas con la mezcla de perborato sódico y ácido peracético en una sola etapa calculados mediante la ecuación 6.157., frente a los valores experimentales

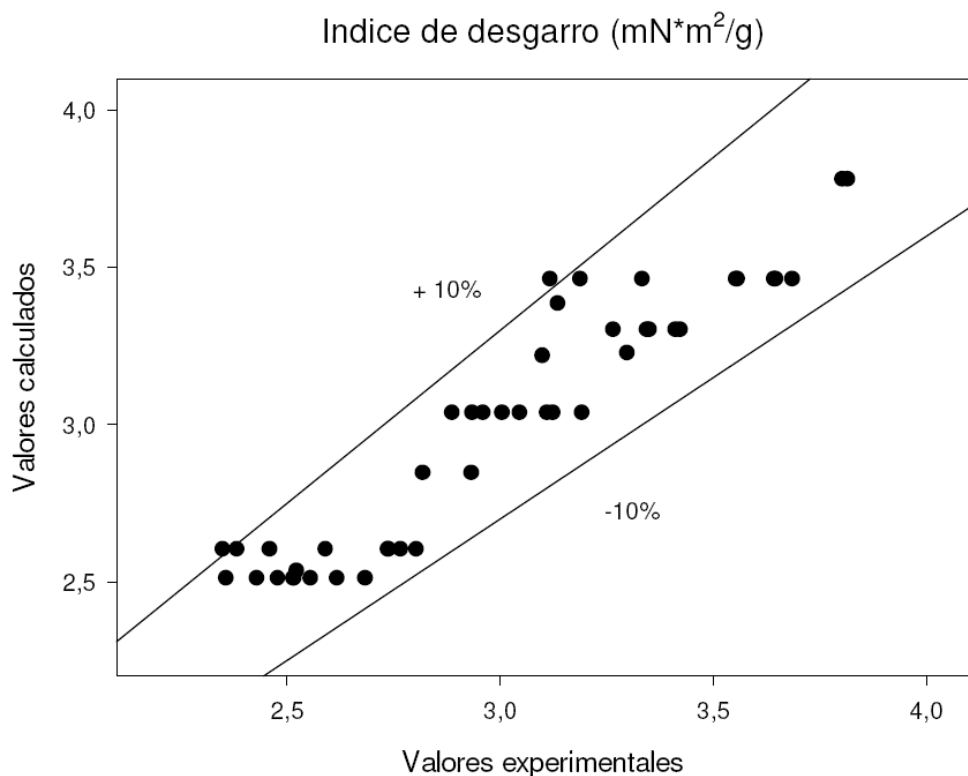


Figura VI.3.228. Índice de desgarro de las pastas de olivo blanqueadas con la mezcla de perborato sódico y ácido peracético en una sola etapa calculados mediante la ecuación 6.162., frente a los valores experimentales

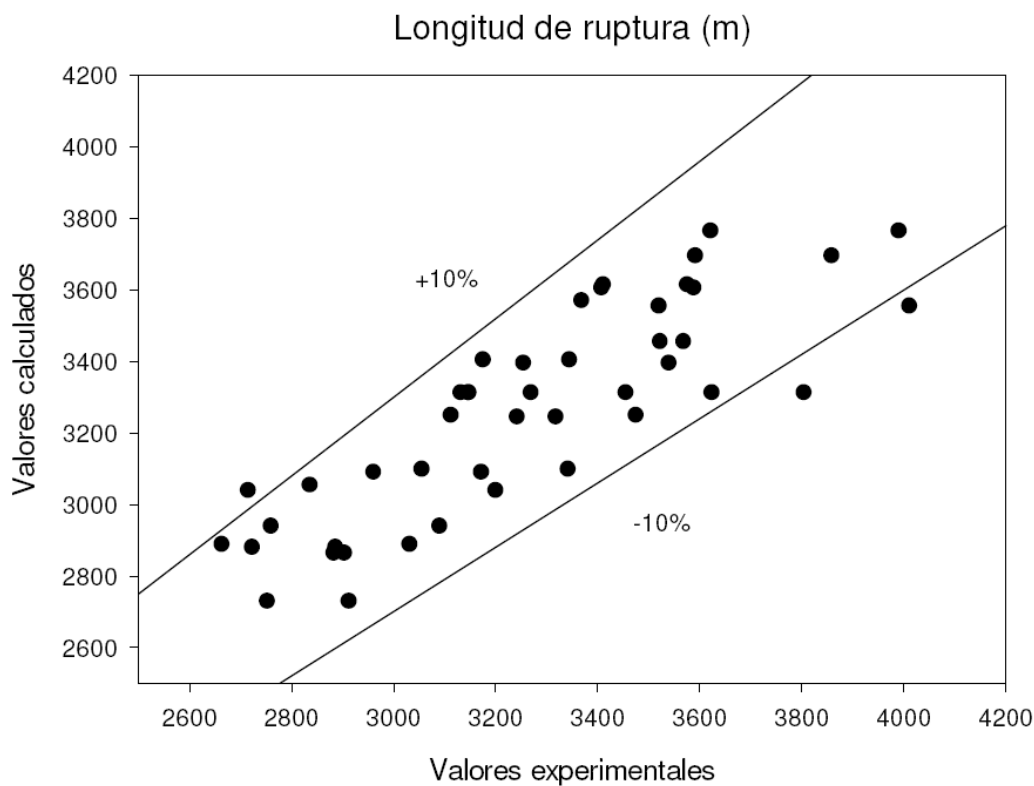


Figura VI.3.229. Longitud de ruptura de las pastas de olivo blanqueadas con la mezcla de perborato sódico y ácido peracético en una sola etapa calculados mediante la ecuación 6.159., frente a los valores experimentales

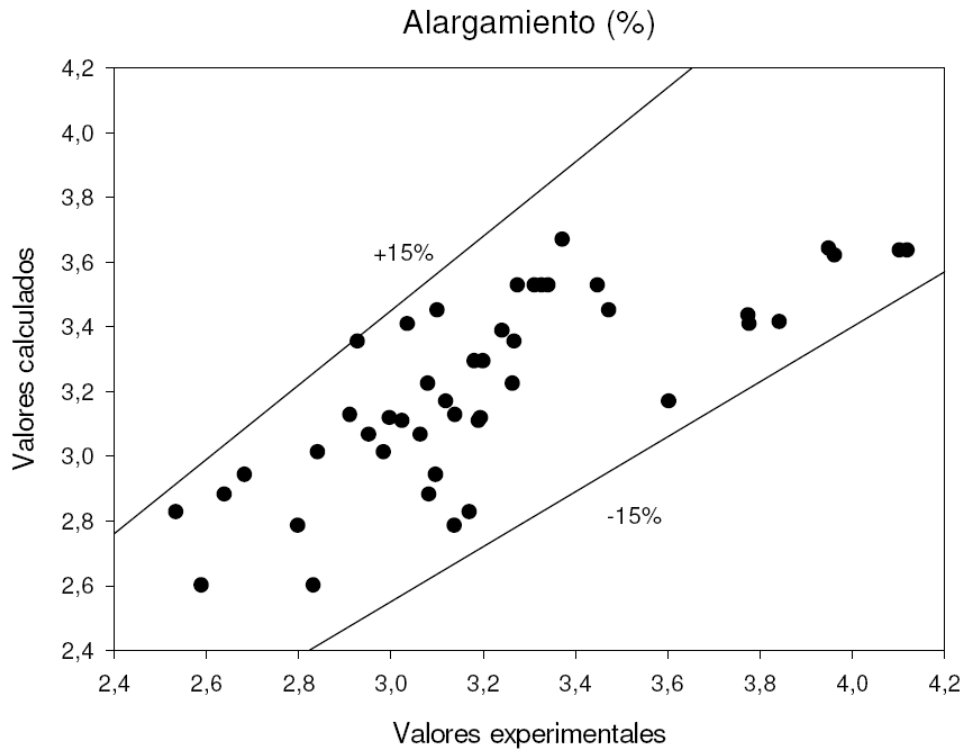


Figura VI.3.230. Alargamiento de las pastas de olivo blanqueadas con la mezcla de perborato sódico y ácido peracético en una sola etapa calculados mediante la ecuación 6.161., frente a los valores experimentales

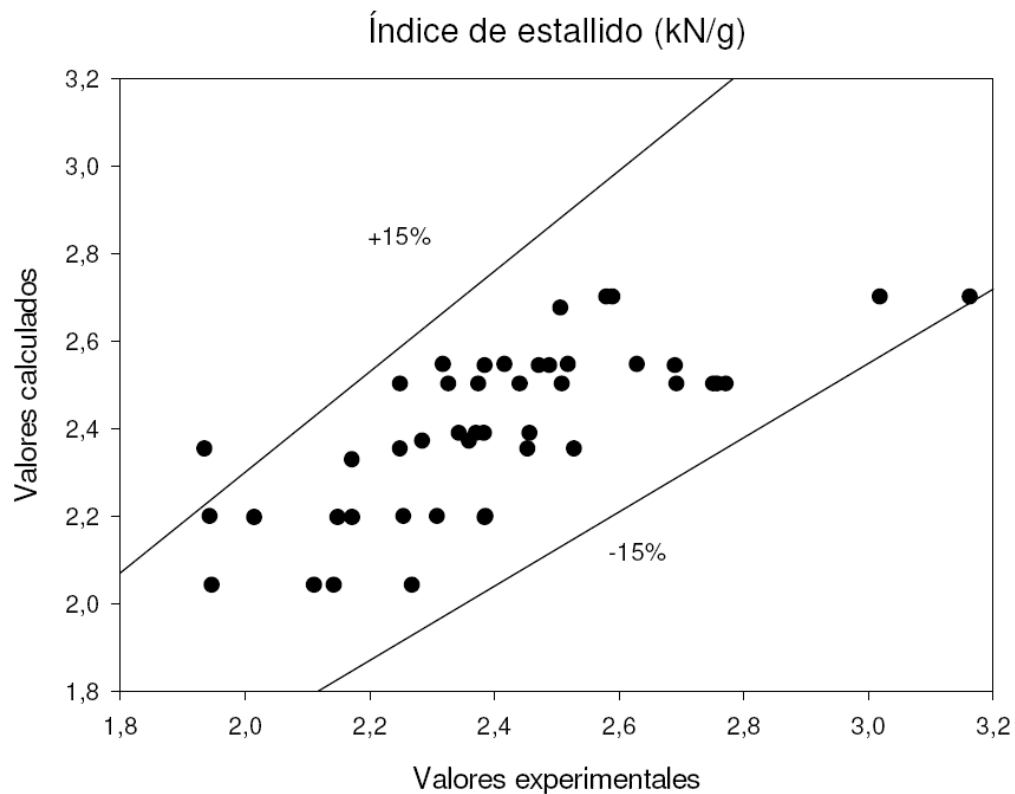


Figura VI.3.231. Índice de estallido de las pastas de olivo blanqueadas con la mezcla de perborato sódico y ácido peracético en una sola etapa calculados mediante la ecuación 6.160., frente a los valores experimentales

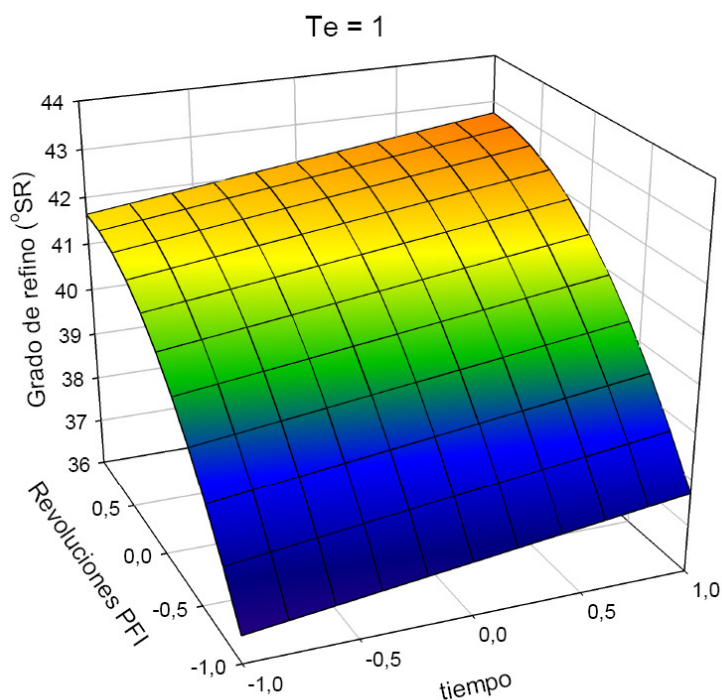


Figura VI.3.232. Variación del grado de refino de las pastas de olivo a la etanolamina blanqueadas con la mezcla de ácido peracético y perborato sódico en una sola etapa, con el tiempo y el número de revoluciones PFI, manteniendo otras variables independientes en sus valores óptimos (Modelo III)

Te = 1; pH = 1; PB= 1; rev = -1

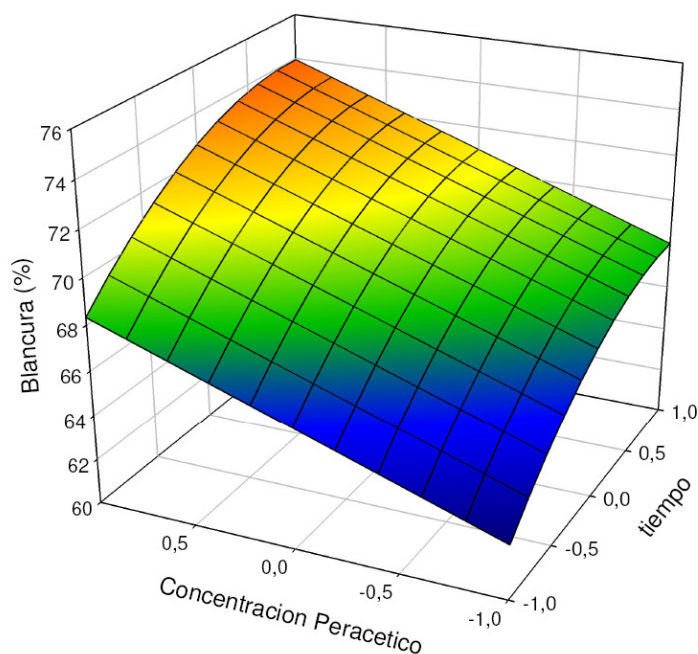


Figura VI.3.233. Variación de la blancura de las pastas de olivo a la etanolamina blanqueadas con la mezcla de ácido peracético y perborato sódico en una sola etapa, con la concentración de peracético y el tiempo, manteniendo otras variables independientes en sus valores óptimos (Modelo III)

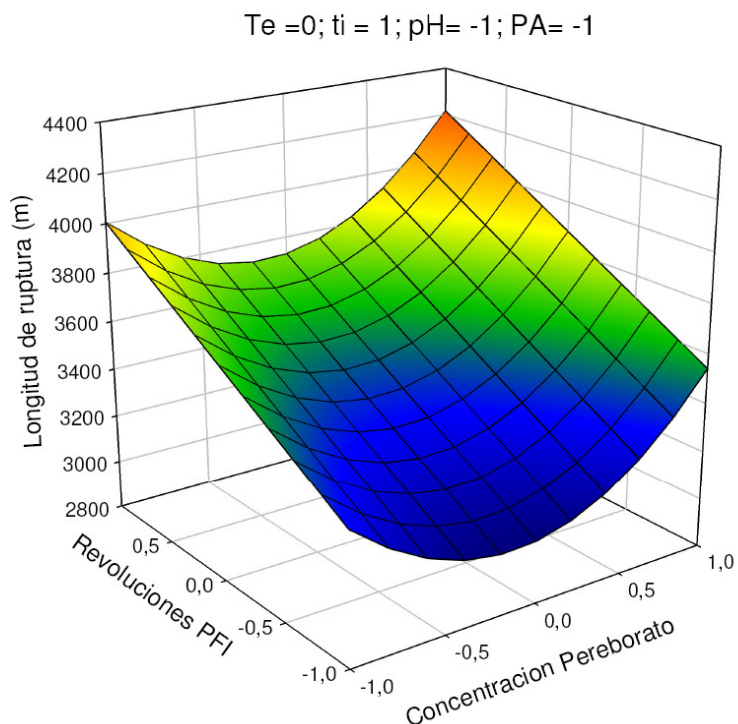


Figura VI.3.234. Variación de la longitud de ruptura de las hojas de papel obtenidas a partir de las pastas de olivo a la etanolamina blanqueadas con la mezcla de ácido peracético y perborato sódico en una sola etapa, con el número de revoluciones PFI y la concentración de perborato sódico, manteniendo otras variables independientes en sus valores óptimos (Modelo III)

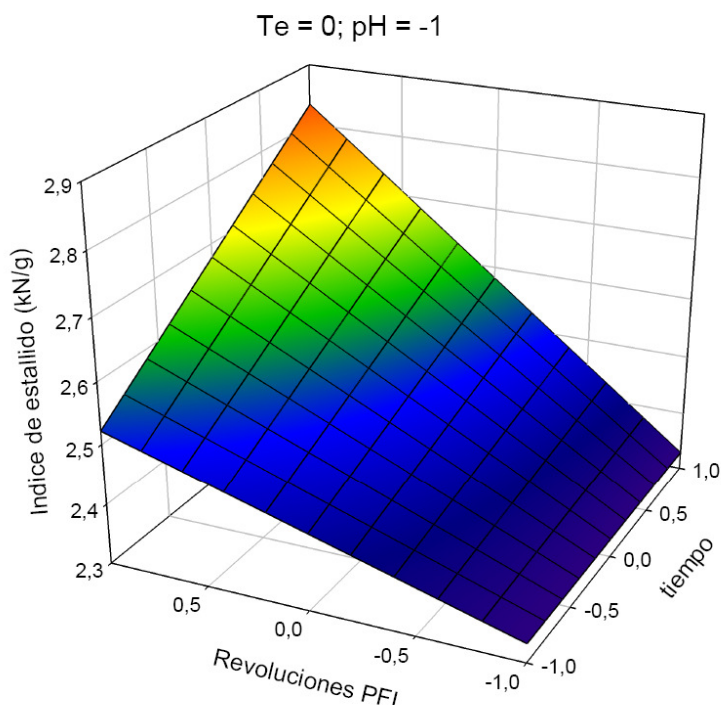


Figura VI.3.235. Variación del índice de estallido de las hojas de papel obtenidas a partir de las pastas de olivo a la etanolamina blanqueadas con la mezcla de ácido peracético y perborato sódico en una sola etapa, con el número de revoluciones PFI y el tiempo, manteniendo otras variables independientes en sus valores óptimos (Modelo III)

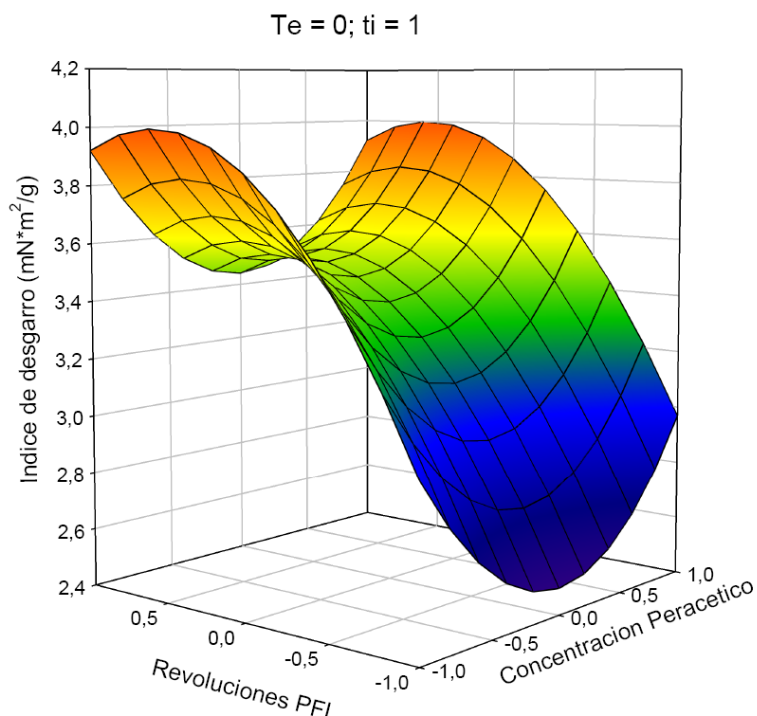


Figura VI.3.236. Variación del índice de desgarro de las hojas de papel obtenidas a partir de las pastas de olivo a la etanolamina blanqueadas con la mezcla de ácido peracético y perborato sódico en una sola etapa, con la concentración de peracético y el número de revoluciones PFI, manteniendo otras variables independientes en sus valores óptimos (Modelo III)

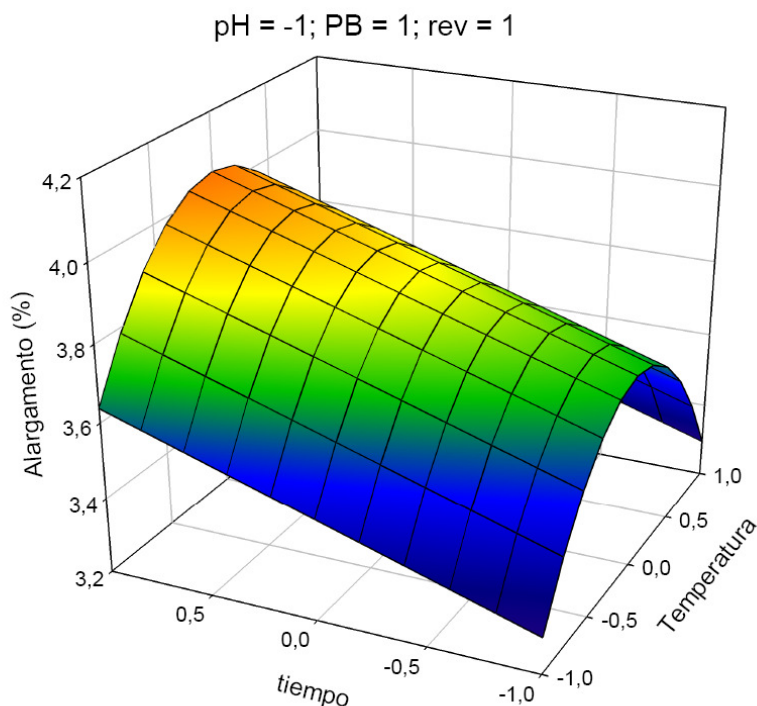


Figura VI.3.237. Variación del alargamiento de las hojas de papel obtenidas a partir de las pastas de olivo a la etanolamina blanqueadas con la mezcla de ácido peracético y perborato sódico en una sola etapa, con el tiempo y la temperatura, manteniendo otras variables independientes en sus valores óptimos (Modelo III)

VI. 3.3.2.4.1. Condiciones de operación más favorables

Del análisis de las tablas VI.3.88. y VI.3.89 y de las distintas figuras (similares a las figuras VI.3.226. a VI.3.231) se pueden deducir los cambios en las condiciones de operación que afectarán o no de manera significativa a las variables dependientes consideradas. De esta manera se pueden obtener las condiciones de operación más favorables para conseguir propiedades aceptables de las diferentes variables dependientes.

Con el objetivo de proporcionar una propuesta tendente a obtener las condiciones de operación aptas para proporcionar las pastas y hojas de papel correspondientes, con buenas propiedades, respetando a la vez el medioambiente y ahorrando los costes del proceso, se procede como se indica en los párrafos siguientes.

- A)** Valores de la temperatura medio altos (0,36), del tiempo altos (0,74), del pH altos (1), de la concentración de perborato altos (1), de la de concentración de peracético altos (1), y del número de revoluciones PFI altos (1)
- B)** Valores de la temperatura altos (1), del tiempo altos (0,92), del pH altos (1), de la concentración de perborato altos (1), de la de concentración de peracético altos (1) y del número de revoluciones PFI bajos (-1)
- C)** Valores de la temperatura medio altos (0,45), del tiempo altos (0,59), del pH altos (1), de la concentración de perborato altos (1), de la de concentración de peracético altos (1) y del número de revoluciones PFI medio bajos (-0,28).

Al simular, con los supuestos arriba señalados, el proceso de blanqueo mediante la aplicación de las ecuaciones 6.157. a 6.162., vinculados a cada caso considerado, se encuentran los valores correspondientes de las variables dependientes relacionadas con las pastas y con las hojas de papel obtenidas de ellas, que se presentan en la tabla VI.3.90. En dicha tabla también se encuentran las desviaciones porcentuales de las variables dependientes respecto a sus valores óptimos.

De acuerdo con la tabla VI.3.90, se puede observar que trabajar bajo las condiciones anteriores supone:

CASO A: Buenos resultados de las propiedades de la resistencia de las hojas de papel obtenidas, que difieren menos de un 10% de sus valores óptimos. El valor del índice de estallido (2,66 kN/g), de la longitud de ruptura (3794,34 m), del alargamiento (3,72%), y del índice de desgarro (3,81 mNm²/g), se desvían de sus valores óptimos en un 6, 10, 8, 5%, respectivamente. El valor de la blancura (71,72%), se desvía en un 3% de su valor óptimo. El valor del grado de refino es algo mas elevado (42,34 °SR), sin embargo se puede proceder a la elaboración de las hojas de papel. En este supuesto se reduce la temperatura (75,5°C) y el

tiempo del proceso (134,49min), lo que repercute favorablemente sobre los costes de la operación.

CASO B: Se obtiene pasta con un valor de grado de refino (37,66 °SR) que se desvía en menos de un 3% de su valor óptimo, lo que favorece el proceso de la elaboración de las hojas de papel. Asimismo, se alcanza el valor óptimo de la blancura (73,95%). No obstante, comparándolo con el supuesto anterior, se obtiene las pastas con peores propiedades de resistencia de las hojas. He de señalar que este modo de operación repercute favorablemente sobre los costes del proceso, puesto que se reduce el tiempo de operación (145, 39 min) y la intensidad del refinado de las pastas (500 revoluciones PFI).

CASO C: Este supuesto es un compromiso entre el caso A y el caso B. Se obtiene las pastas con el valor de grado de refino (40,25 °SR) que difiere en menos de un 10% de su valor óptimo. El valor del grado de blancura (72, 09%), se desvía en un 3% de su valor óptimo. Las hojas de papel presentan mejores propiedades de resistencia comparándolo con el supuesto B. El valor del índice de estallido (2,37 kN/g), de la longitud de ruptura (3372,75 m), del alargamiento (3,36%), y del índice de desgarró (3,59 mNm²/g), se desvían de sus valores óptimos en menos de un 16, 20, 17, 10%, respectivamente. Este modo de operar favorece el proceso de la elaboración de hojas de papel y repercute favorablemente sobre los costes del proceso, puesto que se reduce la temperatura (76,72°C), el tiempo de operación (125, 16 min) y la intensidad del refinado de las pastas (680 revoluciones PFI).

Tabla VI.3.90. Valores de las variables dependientes consideradas en el blanqueo de las pastas y sus desviaciones respecto a los valores óptimos, al operar bajo las condiciones de operación que se especifican (Modelo III)

| Variable dependiente | | Valor de la variable dependiente y desviación respecto a su valor óptimo | | |
|----------------------|------------|--|---------|---------|
| | | Caso a | Caso b | Caso c |
| SR | Valor | 42,34 | 37,66 | 40,25 |
| | Desviación | 15,71 | 2,92 | 10,00 |
| LR | Valor | 3794,34 | 2742,49 | 3372,75 |
| | Desviación | 10,00 | 34,95 | 20,00 |
| ID | Valor | 3,81 | 2,52 | 3,59 |
| | Desviación | 4,87 | 37,09 | 10,30 |
| AL | Valor | 3,72 | 2,80 | 3,36 |
| | Desviación | 8,05 | 30,84 | 17,02 |
| IE | Valor | 2,66 | 2,06 | 2,37 |
| | Desviación | 6,08 | 27,46 | 16,34 |
| IB | Valor | 71,72 | 73,95 | 72,09 |
| | Desviación | 3,01 | 0,00 | 2,52 |

Caso a: temperatura =75,5°C; tiempo = 134,49min.; pH = 11; concentración de perborato = 8%; concentración de peracético =6%, refino = 1000 revoluciones PFI

Caso b: temperatura =85°C; tiempo = 145,39min.; pH = 11; concentración de perborato = 8%; concentración de peracético =6%, refino = 500 revoluciones PFI

Caso c: temperatura =76,72°C; tiempo = 125,16min.; pH = 11; concentración de perborato = 8%; concentración de peracético =6%, refino = 680 revoluciones PFI

VI.3.2.3.5. Propiedades de las pastas y de hojas de papel refinadas a 0, 500, 750, 1000 revoluciones PFI (Modelo IV)

Los valores considerados para las variables independientes de operación elegidas (temperatura, tiempo de proceso, pH y concentración de ácido peracético y perborato sódico y número de revoluciones PFI), para los ochenta y dos experimentos que requiere el diseño factorial de experimentos seguido, junto con sus correspondientes valores normalizados, se presentan en la tabla VI.3.91. Como se puede observar en esta tabla, el número de revoluciones PFI aplicado (0, 500, 750, 1000 PFI), corresponde al cuatro valores normalizados (-1; 0; 0,5; 1), respectivamente.

Los resultados obtenidos para las variables que caracterizan a las pastas celulósicas obtenidas y a las hojas de papel obtenidas a partir de ellas (grado de refino, índice de blancura, índice de desgarro, índice de estallido, alargamiento, longitud de ruptura) corresponden a los resultados experimentales presentados en los apartados precedentes (VI.3.3.2.1., VI.3.3.2.2., VI.3.3.2.3., y VI.3.3.2.4.) .

La selección de los términos estadísticamente significativos del modelo polinómico utilizado se desarrolla con el criterio de poseer un valor de F (de Snedecor) mayor de 4 y un nivel significación “p” asociado al t-Student, considerando que los intervalos de confianza al 95% para los coeficientes de cada variable o parámetro constante de los modelos, no incluyan al cero. Para evitar la colinearidad entre variables independientes de los modelos de diseño utilizados el valor de tolerancia es mayor de 0,001.

Tabla VI.3.91. Valores de las variables de operación y sus correspondientes valores normalizados (**Modelo IV**)

| Valores normalizados | Variables de operación | | | | | |
|----------------------|------------------------|----------|----|--------|-------|-----------|
| | Te (°C) | ti (min) | pH | PB (%) | PA(%) | Rev (PFI) |
| 1 | 85 | 150 | 11 | 8 | 6 | 1000 |
| 0 | 70 | 90 | 10 | 5 | 4 | 500 |
| -1 | 55 | 30 | 9 | 2 | 2 | 0 |
| 0,5 | | | | | | 750 |

Actuando de modo similar que en los apartados anteriores, se obtiene las siguientes ecuaciones relacionadas con las propiedades de las pastas y de hojas de papel resultantes:

$$\text{SR} = 36.8779 + 10.9327X_{\text{rev}} - 1.1473X_{\text{ti}}^2 + 1.4777X_{\text{pH}}^2 - 5.9334X_{\text{rev}}^2 - 0.3958X_{\text{Te}}X_{\text{PB}} \quad 6.163.$$

$$\text{IB} = 63.7231 + 1.2673X_{\text{Te}} + 2.5807X_{\text{ti}} + 1.5478X_{\text{pH}} + 0.5408X_{\text{PB}} + 3.4955X_{\text{PA}} - 0.6754X_{\text{rev}} - 0.9725X_{\text{ti}}^2 + 2.5535X_{\text{pH}}^2 - 0.5743X_{\text{Te}}X_{\text{pH}} - 0.5732X_{\text{Te}}X_{\text{PB}} + 0.5386X_{\text{ti}}X_{\text{PB}} + 0.9523X_{\text{pH}}X_{\text{PB}} - 0.6854X_{\text{PB}}X_{\text{PA}} - 0.6493X_{\text{PB}}X_{\text{rev}} \quad 6.164.$$

$$\text{LR} = 2.922.4830 + 763.7862X_{\text{rev}} - 223.7585X_{\text{Te}}^2 - 134.8394X_{\text{ti}}^2 + 212.3253X_{\text{pH}}^2 + 202.7640X_{\text{PB}}^2 - 221.7390X_{\text{rev}}^2 - 58.0707X_{\text{ti}}X_{\text{pH}} - 82.4495X_{\text{PB}}X_{\text{PA}} \quad 6.165.$$

$$\text{AL} = 3.2368 - 0.0660X_{\text{pH}} + 0.0653X_{\text{PA}} + 0.9211X_{\text{rev}} - 0.2513X_{\text{Te}}^2 + 0.2142X_{\text{PB}}^2 - 0.1785X_{\text{PA}}^2 - 0.6811X_{\text{rev}}^2 + 0.0804X_{\text{ti}}X_{\text{rev}} - 0.0850X_{\text{pH}}X_{\text{rev}} + 0.1037X_{\text{PB}}X_{\text{rev}} \quad 6.166.$$

$$\text{IE} = 2.2178 + 0.0624X_{\text{PA}} + 0.7280X_{\text{rev}} - 0.3936X_{\text{rev}}^2 - 0.0706X_{\text{ti}}X_{\text{pH}} \quad 6.167.$$

$$\text{ID} = 2.7306 + 0.1025X_{\text{ti}} + 1.2392X_{\text{rev}} - 0.1986X_{\text{Te}}^2 \quad 6.168.$$

Donde: SR representa el grado de refino ($^{\circ}\text{SR}$), IBH la blancura de las hojas (%), LR la longitud de ruptura (m), AL el alargamiento (%), IE el índice de estallido (kN/g), ID el índice de desgarr (mNm²/g), X_{Te} la temperatura normalizada, X_{ti} el tiempo de proceso normalizado, X_{pH} el pH normalizado, X_{PB} la concentración de perborato sódico normalizada, X_{PA} la concentración de ácido peracético normalizada, X_{rev} el número de revoluciones PFI aplicado.

En la tabla VI.3.92., se presentan los valores de F de Snedecor, los mayores de p, los menores de t de Student, r múltiple, r cuadrado y t - tolerancia para las ecuaciones anteriores.

Los valores estimados mediante las ecuaciones anteriores reproducen los resultados experimentales de las distintas variables dependientes consideradas para las pastas, con errores menores del 7% para la blancura, del 10% para el grado de refino, del 15% para el alargamiento y la longitud de ruptura, y del 20% para los índices de estallido y de desgarr. Algunos de esos resultados se puede observar en las gráficas de las figuras VI.3.238. a VI.3.243.

De forma semejante a los estudios anteriormente analizados, en la tabla VI.3.93., se determina los valores óptimos y los correspondientes valores requeridos para las variables independientes, encontrados al utilizar la programación no lineal múltiple, mediante el método de More y Toraldo, señalado en los apartados precedentes.

En la tabla VI.3.94., se muestran los valores de los porcentajes de desviaciones máximas respecto a sus valores óptimos calculados para las variables dependientes consideradas.

De la observación de la tabla anterior y de las figuras VI.3.244. a VI.3.249., podemos deducir, que el número de revoluciones PFI aplicados es la variable que repercute en mayor medida sobre los valores de grado de refino (118,59%), índice de desgarr (60,86%), alargamiento (55,42%), índice de estallido (54,26%) y longitud de ruptura (38,49%). El tiempo de operación (8,24%) y la concentración de peracético (7,42%), son las variables que muestran la mayor influencia sobre el valor del grado de blancura.

Asimismo, para conseguir el valor óptimo del grado de refino (18,45 °SR), he de operar con el valor medio del pH (0) y los valores bajos (-1) de otras variables independientes consideradas, con la excepción de la concentración del ácido peracético que es la variable de operación que no influye sobre el valor del grado de refino. En la figura VI.3.244. se puede observar la variación del valor de grado de refino a medida que aumenta (o baja) la intensidad del refinado y cambia el pH del proceso.

La máxima blancura (75,72%), se alcanza eliminando el refinado de las pastas (-1) y operando en valores altos (1) para las restantes variables independientes analizadas. En la figura VI.3.245. se puede estimar el cambio del valor de la blancura a medida que aumenta el tiempo del proceso y la concentración de peracético, manteniendo otras variables en sus valores óptimos.

El valor máximo de longitud de ruptura (3968,32 m), se obtiene operando en valores altos (1) de concentración de perborato sódico y número de revoluciones PFI, valores medios de tiempo (0,22) y de temperatura (0), y bajos (-1) de pH y de concentración de ácido peracético. Para alcanzar el valor óptimo de índice de estallido (2,69 kN/g), conviene trabajar en valores altos de número de revoluciones PFI (0,92), de tiempo (1), y de concentración de ácido peracético (1), en pH bajo (-1). De acuerdo con la ecuación 6.166., la temperatura y la concentración de perborato sódico son las variables independientes que no repercuten sobre el valor de esta variable independiente. En cuanto al alargamiento, el valor óptimo de esta variable dependiente (4,04%), se consigue realizando la operación en valores altos de tiempo (1), de número de revoluciones PFI (0,87), y de concentración de perborato sódico (1), valores medios de concentración de ácido peracético (0,18) y de temperatura (0), y valor bajo de pH (-1). Para que el índice de desgarrado sea máximo (4,07 mNm²/g), hay que operar en valores altos de tiempo (1) y de número de revoluciones PFI (1), y medio de temperatura (0), mientras que, de acuerdo con la ecuación 6.168., las otras variables de operación no influyen sobre esta variable dependiente.

Tabla VI.3.3.92. Valores de parámetros estadísticos para las ecuaciones que relacionan las variables dependientes de las pastas blanqueadas y refinadas con las variables de operación correspondientes a cada caso estudiado

| Variable dependiente | Parámetros estadísticos | | | | | |
|----------------------|-------------------------|--------|----------------|---------|---------|--------------|
| | F de Snedecor | P < | T de Student > | R mult. | R mult. | Tolerancia < |
| SR | 905,938 | 0,0305 | 2,2 | 0,9917 | 0,9835 | 1 |
| IB | 48,6472 | 0,0398 | 2,1 | 0,9542 | 0,9104 | 1 |
| LR | 118,977 | 0,0436 | 2,05 | 0,9637 | 0,9288 | 1 |
| IE | 234,6479 | 0,0142 | 2,51 | 0,9613 | 0,9242 | 1 |
| AL | 123,2883 | 0,0335 | 2,17 | 0,9724 | 0,9455 | 1 |
| ID | 360,9999 | 0,0045 | 2,93 | 0,9658 | 0,9328 | 1 |

Tabla VI.3.3.93. Valores de las variables de operación en el blanqueo, para obtener valores óptimos para las variables dependientes relacionadas con las pastas blanqueadas y hojas de papel obtenidas a partir de ellas (Modelo IV)

| Variable dependiente | Valor óptimo de la variable dependiente (máximo) | Valores normalizados de las variables independientes para obtener valores óptimos de las variables dependientes | | | | | |
|----------------------|--|---|------|----|----|------|------|
| | | Te | ti | pH | PB | PA | Rev |
| SR | 18,4687 | -1 | -1 | 0 | -1 | | -1 |
| IB | 75,72 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | -1 |
| LR | 3968,32 | 0 | 0,22 | -1 | 1 | -1 | 1 |
| IE | 2,69 | | 1 | -1 | | 1 | 0,92 |
| AL | 4,04 | 0 | 1 | -1 | 1 | 0,18 | 0,87 |
| ID | 4,07 | 0 | 1 | | | | 1 |

Tabla VI.3.3.94.. Valores de las variaciones máximas de las variables dependientes al cambiar una variable de operación manteniendo los restantes en sus valores óptimos, expresados como porcentaje de desviación respecto al óptimo

| Variable dependiente | Valores normalizados de las variables independientes para obtener las desviaciones máxima de las variables dependientes respecto al óptimo, al variar una variable de operación manteniendo las restantes en sus valores óptimos | | | | | |
|----------------------|--|-------|-------|-------|-------|---------|
| | Te | ti | pH | PB | PA | Rev |
| SR | 4,29% | 6,21% | 8,00% | 4,29% | 0,00% | 118,59% |
| IB | 0,32% | 8,24% | 6,40% | 2,33% | 7,42% | 3,50% |
| LR | 5,64% | 5,02% | 5,35% | 7,40% | 4,16% | 38,49% |
| IE | 0,00% | 5,25% | 0,00% | 0,00% | 4,64% | 54,26% |
| AL | 6,22% | 3,48% | 6,94% | 7,78% | 6,18% | 55,42% |
| ID | 4,88% | 5,03% | 0,00% | 0,00% | 0,00% | 60,86% |

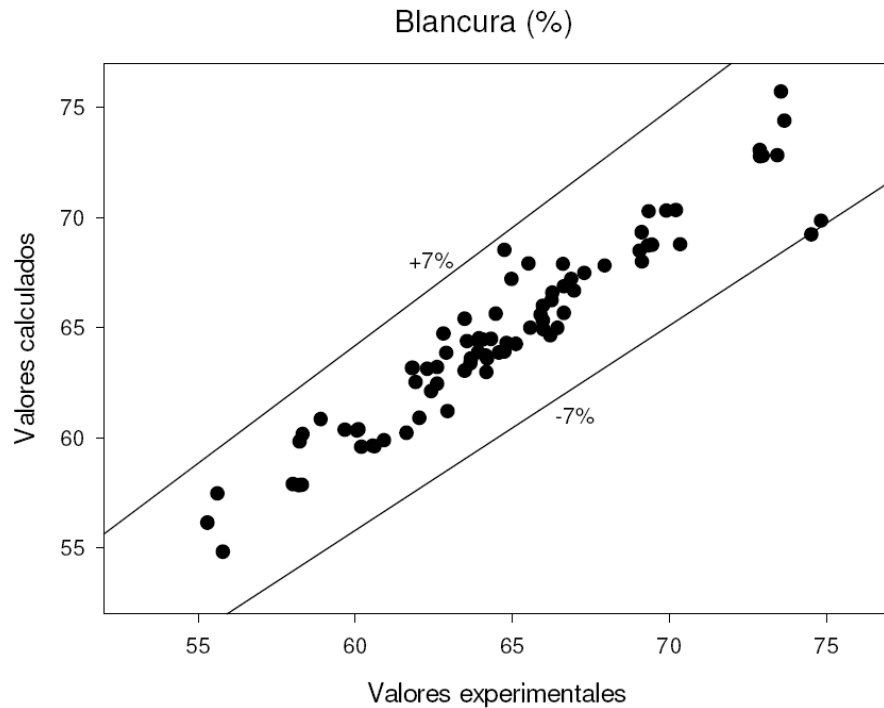


Figura VI.3.237. Blancura de las pastas de olivo blanqueadas con la mezcla de con la mezcla de perborato sódico y ácido peracético en una sola etapa calculados mediante la ecuación 6.164., frente a los valores experimentales

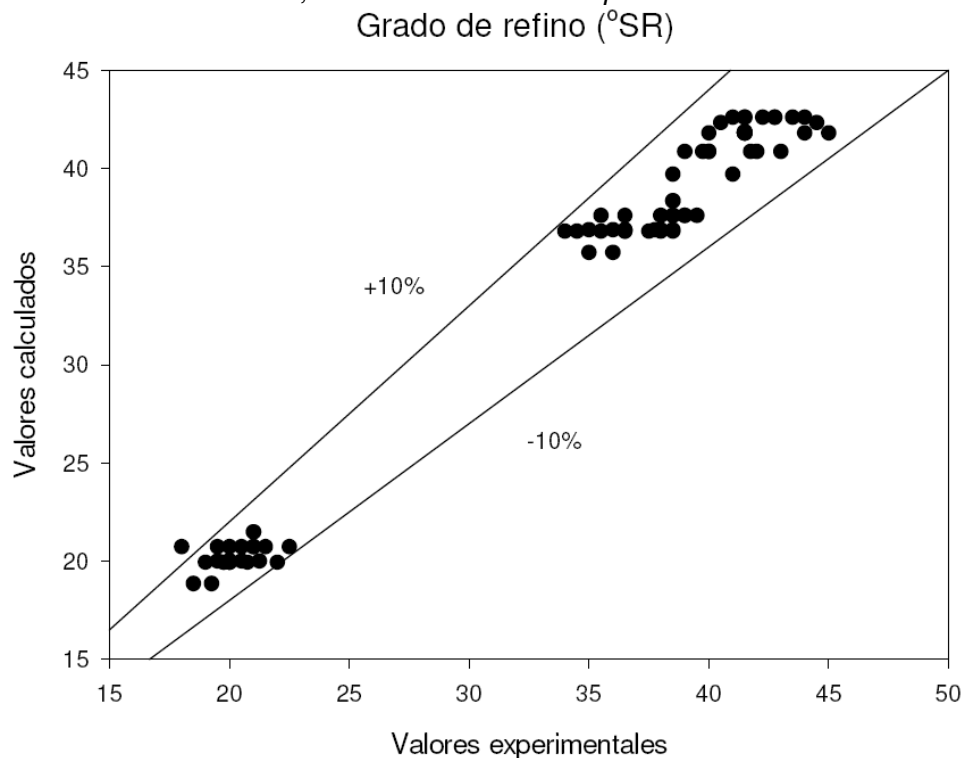


Figura VI.3.238. Grado de refino de las pastas de olivo blanqueadas con la mezcla de con la mezcla de perborato sódico y ácido peracético en una sola etapa calculados mediante la ecuación 6.163., frente a los valores experimentales

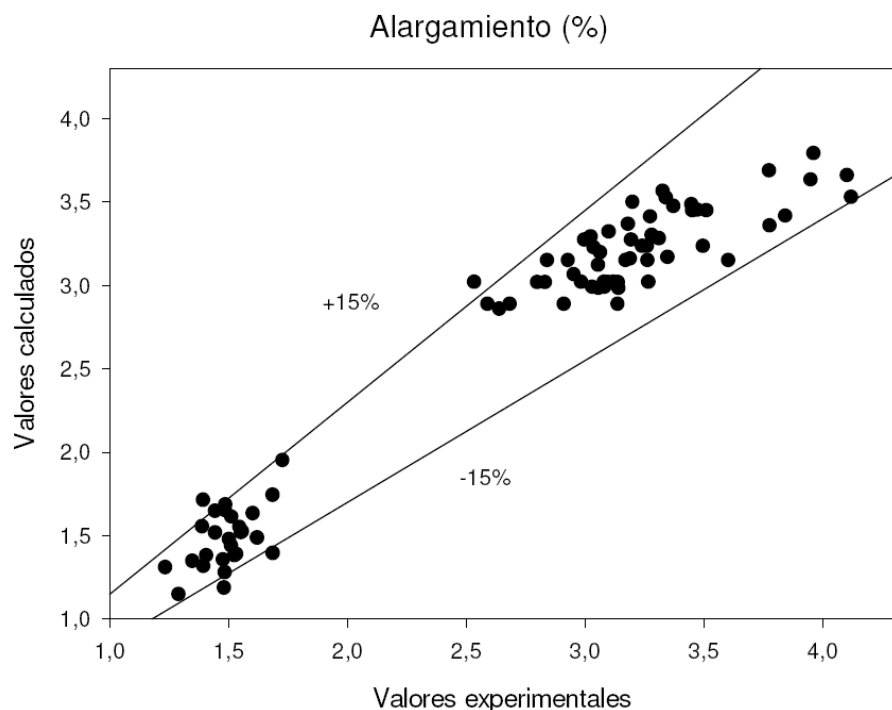


Figura VI.3.239.. Alargamiento de las pastas de olivo blanqueadas con la mezcla de con la mezcla de perborato sódico y ácido peracético en una sola etapa calculados mediante la ecuación 6.167., frente a los valores experimentales

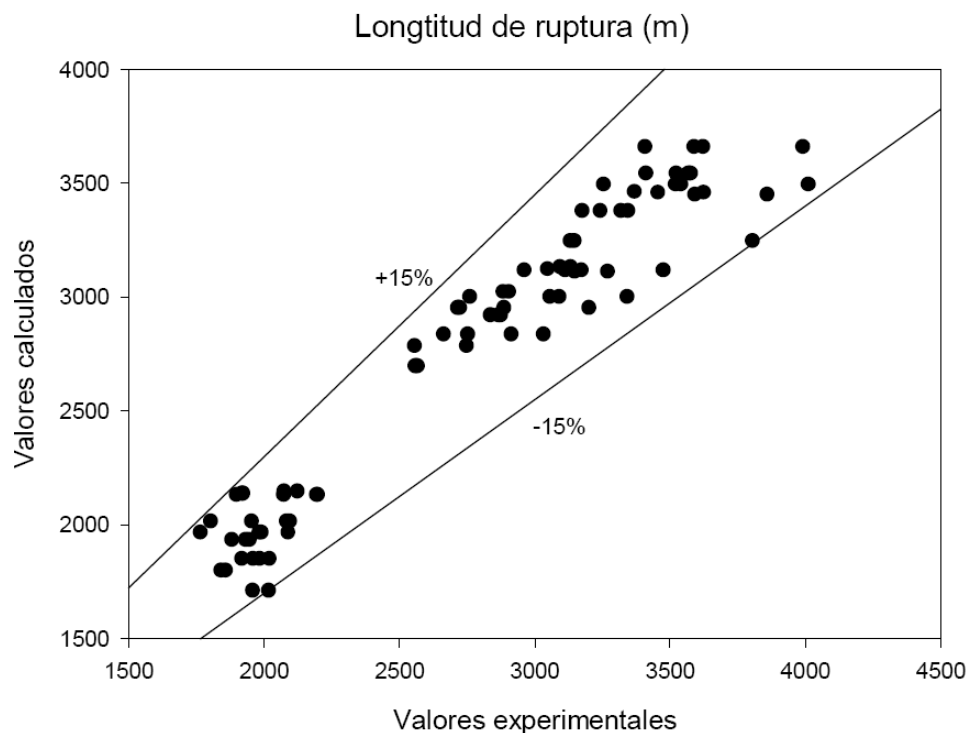


Figura VI.3.240.. Longitud de ruptura de las pastas de olivo blanqueadas con la mezcla de con la mezcla de perborato sódico y ácido peracético en una sola etapa calculados mediante la ecuación 6.165., frente a los valores experimentales

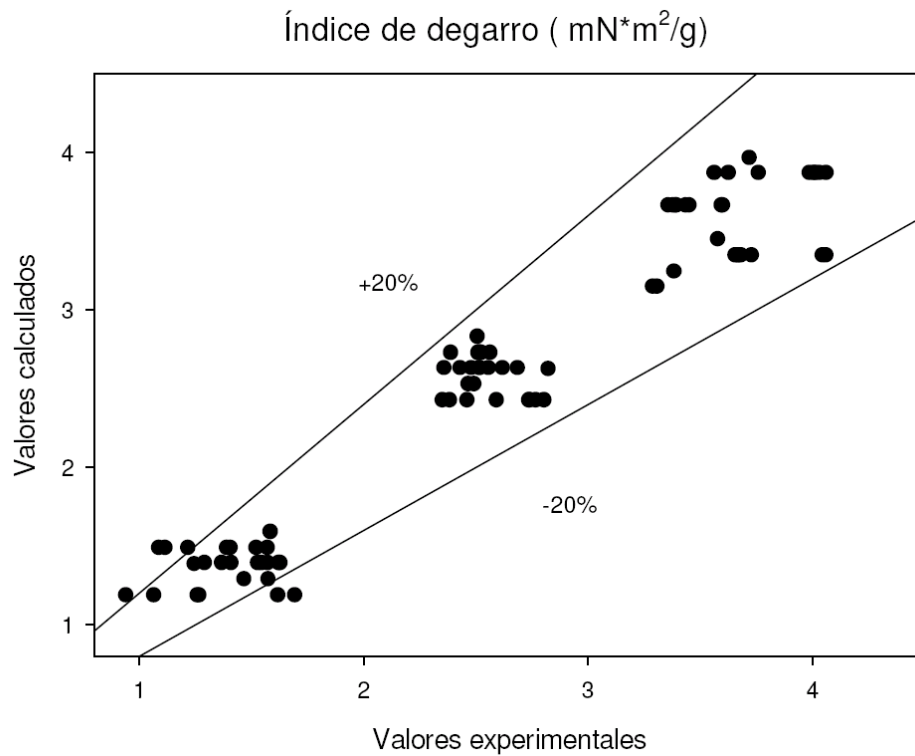


Figura VI.3.241. Índice de desgarró de las pastas de olivo blanqueadas con la mezcla de perborato sódico y ácido peracético en una sola etapa calculados mediante la ecuación 6.168., frente a los valores experimentales

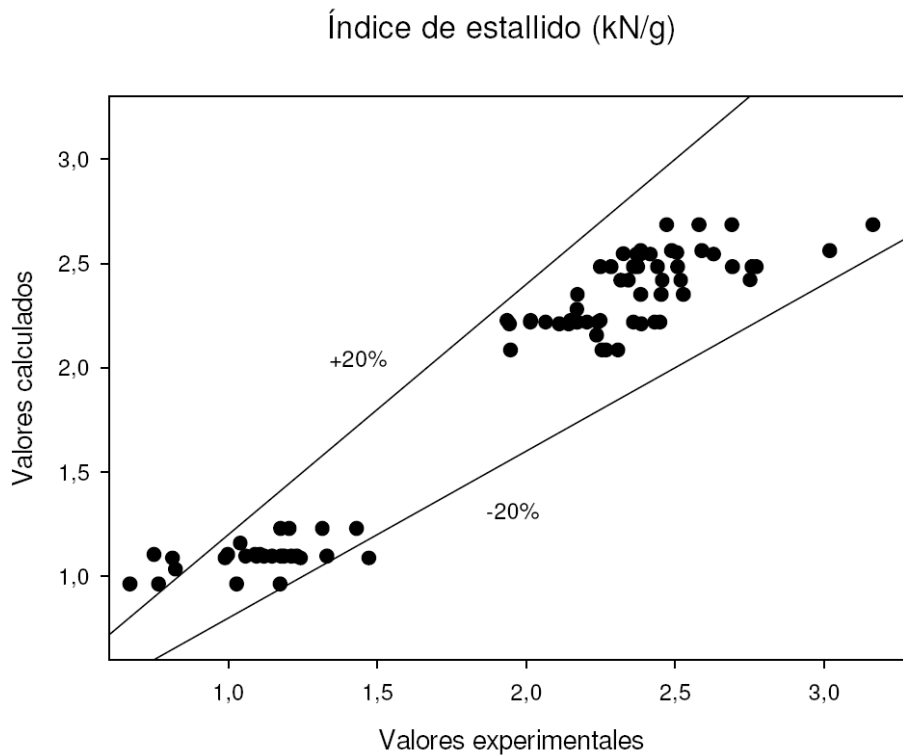


Figura VI.3.242. Índice de estallido de las pastas de olivo blanqueadas con la mezcla de perborato sódico y ácido peracético en una sola etapa calculados mediante la ecuación 6.166., frente a los valores experimentales

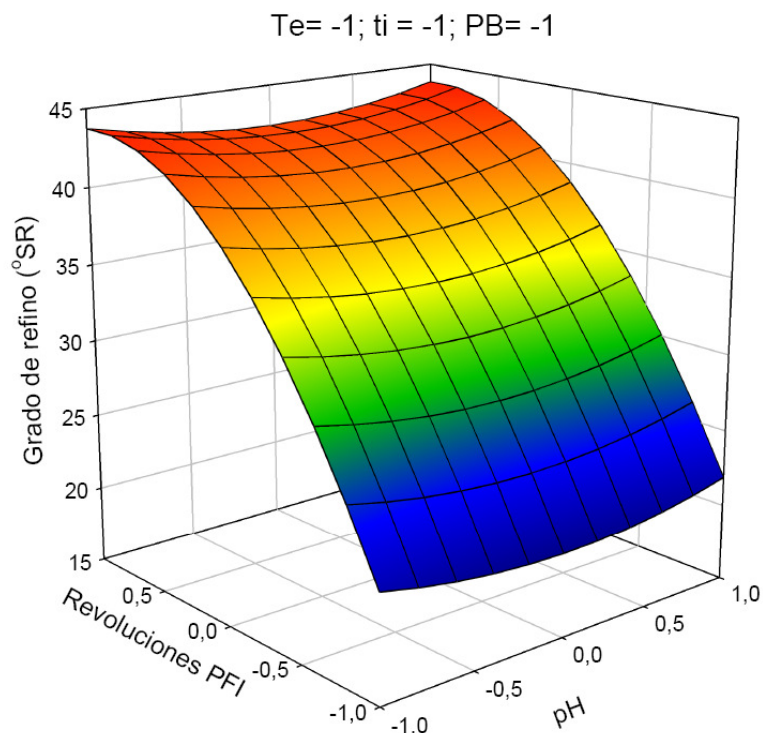


Figura VI.3.243. Variación del grado de refino de las pastas de olivo a la etanolamina blanqueadas con la mezcla de ácido peracético y perborato sódico en una sola etapa, con el pH y el número de revoluciones PFI, manteniendo otras variables independientes en sus valores óptimos (Modelo IV)

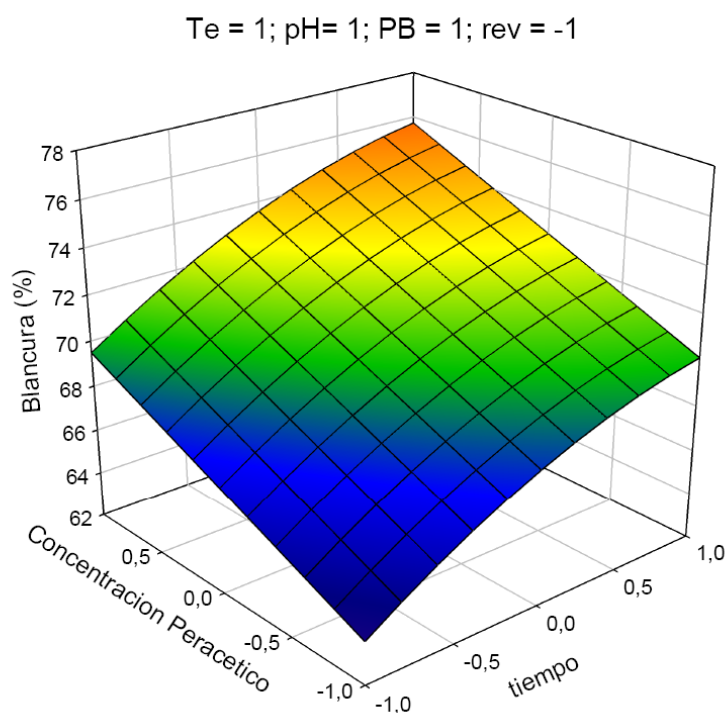


Figura VI.3.244.. Variación de la blancura de las pastas de olivo a la etanolamina blanqueadas con la mezcla de ácido peracético y perborato sódico en una sola etapa, con la concentración de peracético y el tiempo, manteniendo otras variables independientes en sus valores óptimos (Modelo IV)

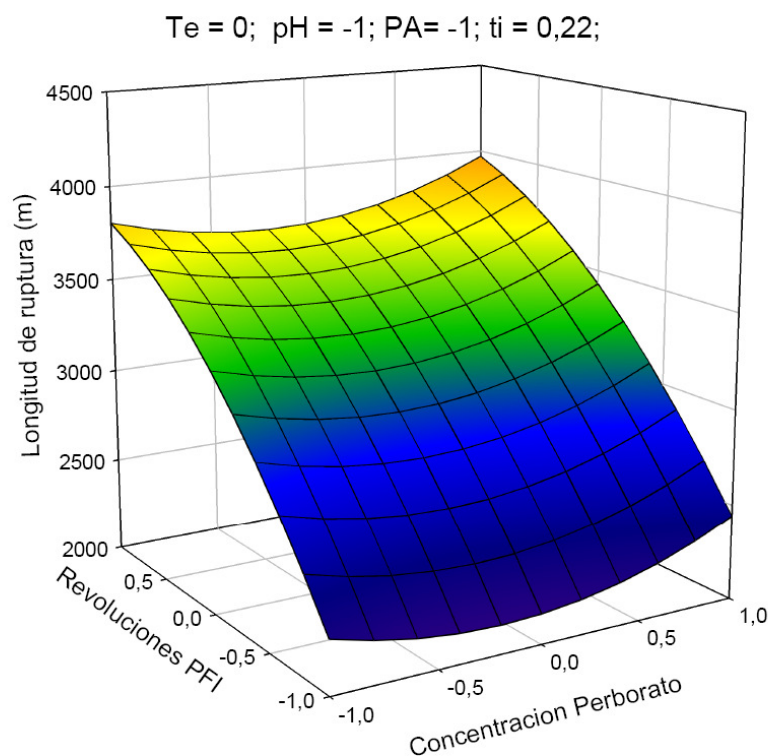


Figura VI.3.245. Variación de la longitud de ruptura de las hojas de papel obtenidas a partir de las pastas de olivo a la etanolamina blanqueadas con la mezcla de ácido peracético y perborato sódico en una sola etapa, con el número de revoluciones PFI y la concentración de perborato sódico, manteniendo otras variables independientes en sus valores óptimos (Modelo IV)

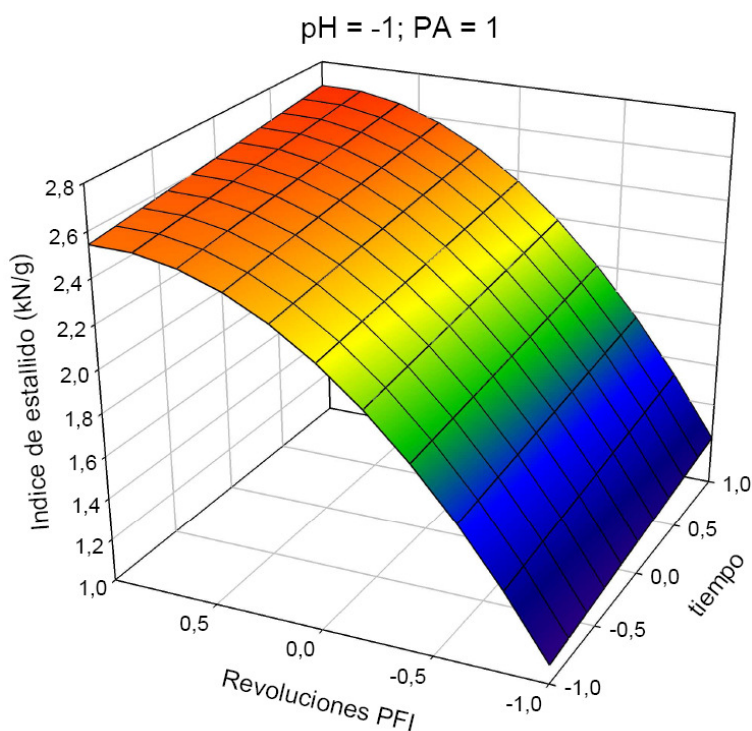


Figura VI.3.246. Variación del índice de estallido de las hojas de papel obtenidas a partir de las pastas de olivo a la etanolamina blanqueadas con la mezcla de ácido peracético y perborato sódico en una sola etapa, con el número de revoluciones PFI y el tiempo, manteniendo otras variables independientes en sus valores óptimos (Modelo IIV)

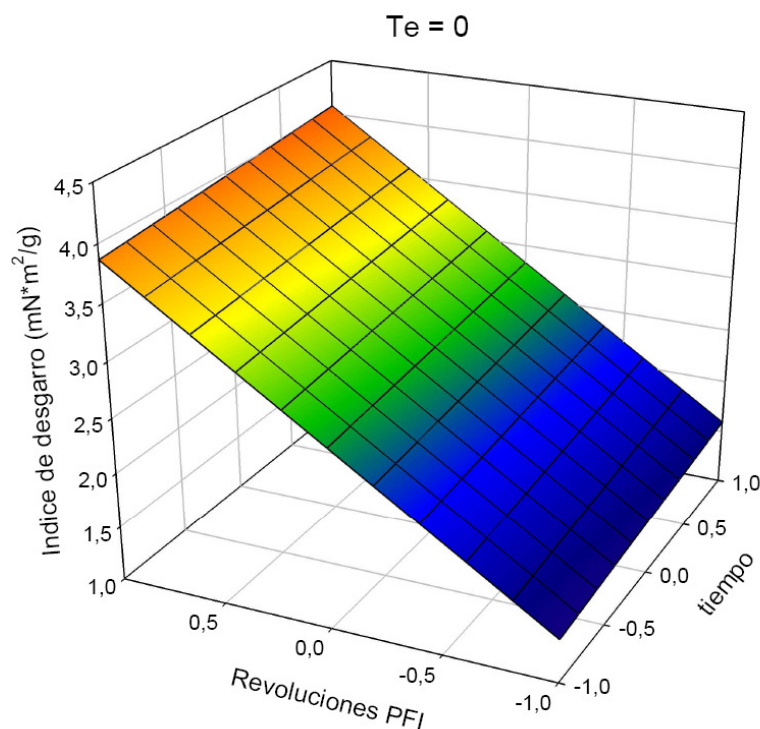


Figura VI.3.247. Variación del índice de desgarro de las hojas de papel obtenidas a partir de las pastas de olivo a la etanolamina blanqueadas con la mezcla de ácido peracético y perborato sódico en una sola etapa, con la concentración de peracético y el número de revoluciones PFI, manteniendo otras variables independientes en sus valores óptimos (Modelo IV)

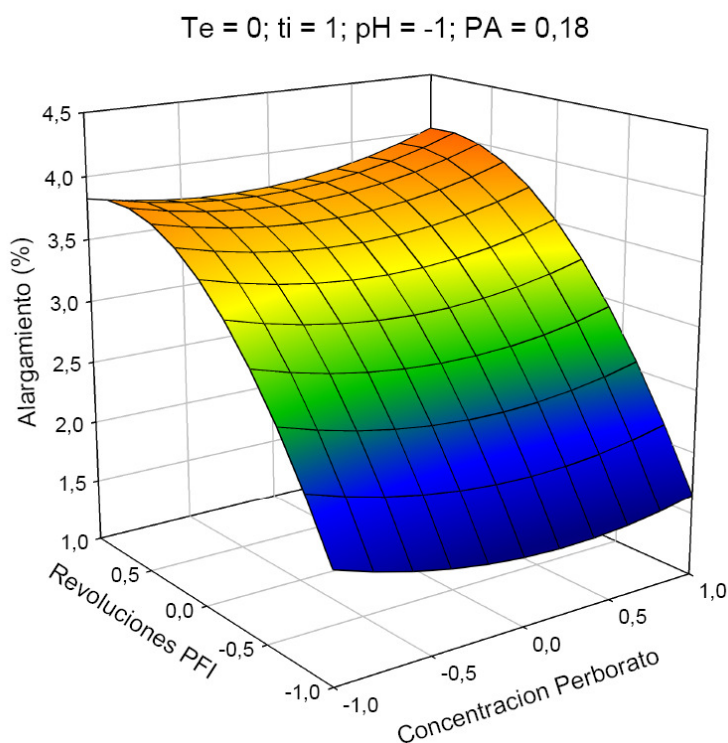


Figura VI.3.248.. Variación del alargamiento de las hojas de papel obtenidas a partir de las pastas de olivo a la etanolamina blanqueadas con la mezcla de ácido peracético y perborato sódico en una sola etapa, con el número de revoluciones PFI y la concentración de perborato, manteniendo otras variables independientes en sus valores óptimos (Modelo IV)

VI. 3.3.2.5.1. Condiciones de operación más favorables

Del análisis de las tablas VI.3.93.. y VI.3.94., y de las distintas figuras (similares a las figuras VI.3.237. a VI.3.242.) se pueden deducir los cambios en las condiciones de operación que afectarán o no de manera significativa a las variables dependientes consideradas, De esta manera se pueden obtener las condiciones de operación más favorables para conseguir propiedades aceptables de las diferentes variables dependientes.

Con el objetivo de proporcionar una propuesta tendente a obtener las condiciones de operación aptas para proporcionar las pastas y hojas de papel correspondientes, con buenas propiedades, respetando a la vez el medioambiente y ahorrando los costes del proceso, se procede como se indica en los párrafos siguientes.

Atendiendo a la conjunción de las tablas VI.3.93.. y VI.3.94., pueden proponerse varias alternativas para los valores de las variables de operación, de manera que se obtengan pastas y hojas de papel con características no muy alejadas de sus valores óptimos, y al mismo tiempo se reduzca el consumo de energía, reactivos y capital inmovilizado para las instalaciones industriales, al operar con valores de temperatura, tiempo, pH y concentraciones de perácido y perborato menores que los máximos considerados:

- A)** Valores de la temperatura medios (0,06), del tiempo altos (0,97), del pH altos (1), de la concentración de perborato altos (1), de la de concentración de peracético altos (1), y del número de revoluciones PFI altos (0,88)
- B)** Valores de la temperatura altos (1), del tiempo altos (1), del pH altos (1), de la concentración de perborato altos (1), y de la de concentración de peracético altos (1) y del número de revoluciones PFI bajos (-1)

Al simular, con los supuestos arriba señalados, el proceso de blanqueo mediante la aplicación de las ecuaciones 6.163. a 6.168., vinculados a cada caso considerado, se encuentran los valores correspondientes de las variables dependientes relacionadas con las pastas y con las hojas de papel obtenidas de ellas, que se presentan en la tabla VI.95. En dicha tabla también se encuentran las desviaciones porcentuales de las variables dependientes respecto a sus valores óptimos.

De acuerdo con la tabla VI.3.95, se puede observar que trabajar bajo las condiciones anteriores supone:

CASO A: Buenos resultados de las propiedades de la resistencia de las hojas de papel obtenidas, que difieren en menos de un 10% de sus valores óptimos. El valor del índice de estallido (2,55 kN/g), de la longitud de ruptura (3571,50 m), del alargamiento (3,64%), y del índice de desgarró (3,92mNm²/g), se desvían de sus valores óptimos en menos de un 5, 10, 10, 4%, respectivamente. El valor de la blancura (73,03%), se desvía en menos de un 4% de su

valor óptimo. El valor del grado de refino es algo más elevado (42,28 °SR), sin embargo se puede proceder a la elaboración de las hojas de papel. En este supuesto se reduce la temperatura (70,9°C), el tiempo del proceso (148,18min), y el número de revoluciones PFI aplicado (940 PFI) , proporcionando de esta forma la rebaja de los costes del proceso.

CASO B: Se obtiene pasta con un valor de grado de refino (19,95 °SR) que se desvía en un 8% de su valor óptimo, lo que favorece el proceso de la elaboración de hojas de papel. Asimismo, se alcanza el valor óptimo de la blancura (75,72%). Sin embargo, comparándolo con el supuesto anterior, se obtiene las pastas con peores propiedades de resistencia de las hojas.

Tabla VI.3.95. Valores de las variables dependientes consideradas en el blanqueo de las pastas y sus desviaciones respecto a los valores óptimos, al operar bajo las condiciones de operación que se especifican (Modelo IV)

| Variable dependiente | | Valor de la variable dependiente y desviación respecto a su valor óptimo | |
|----------------------|------------|--|---------|
| | | Caso a | Caso b |
| SR | Valor | 42,28 | 19,95 |
| | Desviación | 128,92 | 8,00 |
| LR | Valor | 3571,50 | 1852,93 |
| | Desviación | 10,00 | 53,31 |
| ID | Valor | 3,92 | 1,40 |
| | Desviación | 3,76 | 65,74 |
| AL | Valor | 3,64 | 1,32 |
| | Desviación | 9,99 | 67,37 |
| IE | Valor | 2,55 | 1,09 |
| | Desviación | 5,20 | 59,52 |
| IB | Valor | 73,08 | 75,72 |
| | Desviación | 3,49 | 0,00 |

Caso a: temperatura =70,9°C; tiempo = 148,18 min.; pH = 11; concentración de perborato = 8%; concentración de peracético = 6%, refino = 940 revoluciones PFI

Caso b: temperatura,= 85°C; tiempo =150 min.; pH =11; concentración de perborato = 8%; concentración de peracético = 6, refino = 0 revoluciones PFI

VI.3.4. Comparación de blanqueos de pasta celulósica de olivo a la etanolamina

En este apartado se comparan las características de pastas químicas de olivo a la etanolamina, blanqueadas con la mezcla de peróxido de hidrógeno y perborato sódico, la de peróxido de hidrógeno y ácido peracético, y la de ácido peracético y perborato sódico en una sola etapa.

Las condiciones de operación en el blanqueo con la mezcla de perborato sódico y peróxido de hidrógeno, con la de ácido peracético y peróxido de hidrógeno, y con la ácido peracético y perborato sódico y el análisis de los resultados obtenidos son las referenciadas de los apartados VI.3.1., VI.3.2., VI.3.3., respetivamente.

En primer lugar, se compararán los resultados obtenidos en el blanqueo de pasta de podas de olivo a la etanolamina con las distintas mezclas de reactivos de blanqueo, que están dentro del ámbito del presente trabajo. En segundo lugar, se confrontarán los resultados obtenidos con los de la pasta de olivo a la etanolamina no sometida al proceso de blanqueo. A continuación se compararán los resultados de las propiedades de las pastas y de las hojas de papel provenientes de los distintos estudios de refinado de las pastas.

Con el fin de contrastar los resultados obtenidos, las condiciones de operación fijadas en los blanqueos realizados comparten un diseño común de las variaciones de temperatura (55-85°C), tiempo (30-150 min.) y pH (9-11), mientras que los rangos de concentraciones de los reactivos de blanqueo se mantenían entre 1 y 4% s.p.s para el peróxido de hidrógeno, entre 2 y 8% s.p.s. para el perborato sódico, y entre 2 y 6% s.p.s. para el ácido peracético.

En la tabla VI.3.96., se comparan los valores óptimos de las distintas variables dependientes de los blanqueos de pasta de olivo a la etanolamina realizados en el ámbito de la presente Memoria. Entre paréntesis se indica la diferencia entre el valor óptimo más favorable y el del resultado considerado.

De acuerdo con la tabla anterior, se puede concluir que los blanqueos realizados se caracterizan por el elevado rendimiento, siendo el mayor el obtenido en el caso del blanqueo con la mezcla ácido peracético y perborato sódico (97,77%), seguido por el conseguido con la mezcla de peróxido de hidrógeno y ácido peracético (97,67%), y por el derivado de la mezcla de peróxido de hidrogeno y perborato sódico (95,46%). Estos resultados nos hacen pensar que las mezclas de reactivos de blanqueo estudiadas actúan más atacando los grupos cromóforos que deslignificando las pastas.

Al comparar las distintas mezclas de agentes de blanqueo en sus condiciones óptimas (tabla VI.3.96) podemos llegar a la conclusión de que las pastas blanqueadas con la mezcla de peróxido de hidrogeno y perborato sódico (P/PB) en una sola etapa proporcionan las mejores características químicas (alto contenido en alfa- y holocelulosa, y bajos en lignina y cenizas) de las pastas. Destaca el menor valor del contenido en lignina especialmente comparándolo con las pastas blanqueadas con la mezcla de ácido peracético y perborato sódico (PA/PB) en una

sola etapa. En este caso el valor óptimo del contenido en lignina de las pastas P/PB es un 131% más bajo comparándolo con las pastas PA/PB. Los menores contenidos en extraíbles, en etanol benceno y en agua caliente corresponden a las pastas blanqueadas con la mezcla de ácido peracético y del perborato sódico en una sola etapa.

Tabla VI.3.96. Comparación de los valores óptimos de variables dependientes que caracterizan a las propiedades de las pastas blanqueadas de olivo a la etanolamina

| Variable dependiente | Valor optimo de la variable dependiente* | | |
|----------------------|--|-------------------|-------------------|
| | PA/PB | P/PB | P/PA |
| Holo (%) | 93,97 (2,50%) | 96,38** | 94,34 (2,12%) |
| Alfa (%) | 73,39 (2,78%) | 75,49 | 74,08 (1,87%) |
| Lig (%) | 2,13 (131,52%) | 0,92 | 1,59 (72,83%) |
| CZ (%) | 2,32 (2,20%) | 2,44 (7,49%) | 2,27 |
| EAB (%) | 0,35 | 0,38 (8,57%) | 0,48 (37,14%) |
| EAC (%) | -0,42 | -0,16 (61,9%) | 1,69 (502,381%) |
| R (%) | 97,77 | 95,46 (2,36%) | 97,67 (0,18%) |
| IK | 10,31 | 14,13 (37,05%) | 11,78 (14,26%) |
| VIS (ml/g) | 909,4 (3,55%) | 942,86 | 936,41 (0,68%) |
| VK | 88,21 | 66,73 (24,35%) | 79,49 (9,88%) |
| IB (%) | 75,12 (0,21%) | 72,84 (3,24%) | 75,28 |
| ErcRi (%) | x | 107,37 (1,77%) | 109,3 |
| Ss (g/L) | -0,03 (89,66%) | -0,29 | 0,06 (120,69%) |
| ST (g/L) | 5,86 (614%) | 4,48 (446,34%) | 0,82 |
| Sv (g/L) | 1,09 (7,92%) | 1,02 (0,99%) | 1,01 |

*En los paréntesis se indica el porcentaje de la diferencia entre el valor óptimo más deseado y el valor óptimo de la variable dependiente de los blanqueos restantes

**Se ha marcado en negrita los valores óptimos más deseados

PA/PB blanqueo de las pastas de olivo a la etanolamina con la mezcla de ácido peracético y perborato sódico en una sola etapa,

P/PA blanqueo de las pastas de olivo a la etanolamina con la mezcla de peróxido de hidrógeno y ácido peracético en una sola etapa,

P/PB blanqueo de las pastas de olivo a la etanolamina con la mezcla de ácido peracético y perborato sódico en una sola etapa

La lejía negra de la pasta blanqueada con la mezcla de ácido peracético y peróxido de hidrógeno en una sola etapa, se caracteriza por el menor contenido en sólidos totales (0,82 g/L) y sólidos volátiles (1,01 g/L), mientras que el menor contenido en sólidos en suspensión corresponde a las pastas blanqueadas con la mezcla de peróxido de hidrógeno y perborato sódico.

En la figura VI.3.249., se puede analizar la relación entre el aumento de la viscosidad y la disminución del índice kappa (VK) y la ganancia de la blancura, para los resultados de los valores óptimos de las variables dependientes consideradas.

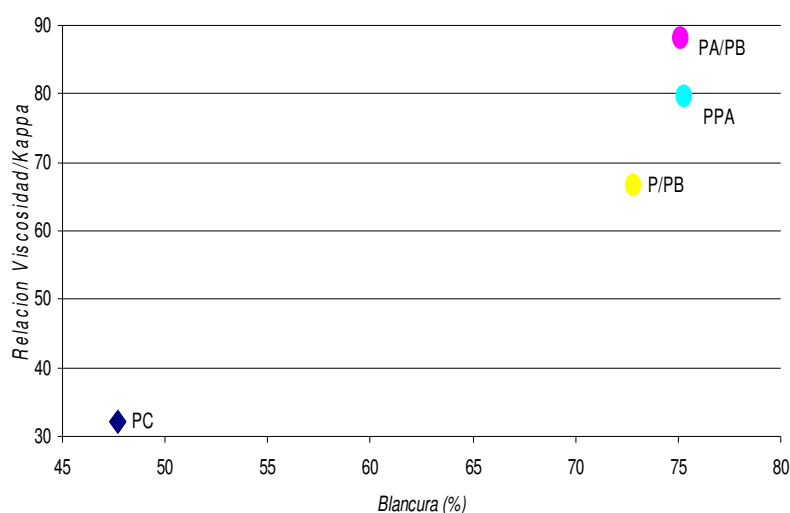


Figura VI.3.249. Correlación entre la relación viscosidad/kappa y ganancia de blancura para los valores óptimos de las variables dependientes consideradas

Dentro de los límites de los intervalos de variación de las variables independientes estudiados, al comparar los valores óptimos de distintas características de las pastas, el blanqueo de las pastas con la mezcla de perborato sódico y ácido peracético (PB/PA), así como con la mezcla de peróxido de hidrógeno y ácido peracético (P/PA), se produce un descenso de la viscosidad del 3,55 y del 0,68% en relación con la pasta blanqueada con peróxido de hidrógeno y perborato sódico (P/PB), respectivamente. En cuanto a la blancura de las pastas, el blanqueo con la mezcla de perborato sódico y ácido peracético, así como con la mezcla de peróxido de hidrógeno y perborato sódico, produce respecto a la pasta blanqueada con peróxido de hidrógeno y ácido peracético, un descenso de la blancura del 0,2 y 3,2%, respectivamente.

A las pastas tratadas con la mezcla de ácido peracético y perborato sódico, corresponde el valor mínimo del índice kappa (10,31), el máximo de relación viscosidad/kappa (88) y el valor cercano al máximo del índice de blancura (75,12%). Es importante remarcar que las pastas blanqueadas con la mezcla de peróxido de hidrógeno y ácido peracético, así como de perborato sódico y ácido peracético, producen resultados similares en cuanto a la blancura de

las pastas, tal y como se puede observar en la figura VI.3.243. Además, las pastas P/PA proporcionan el mejor aprovechamiento de los reactivos del blanqueo.

Asimismo, en la tabla VI.3.97., se comparan los resultados obtenidos con las características de las propiedades de pasta de olivo a la etanolamina sin blanquear (PC).

Tabla VI.3.97. Comparación de los valores óptimos de algunas de las propiedades de las pastas blanqueadas de olivo a la etanolamina, con las pastas sin blanquear

| Variable dependiente | Pasta cruda de olivo a la etanolamina | Cambio máximo* (%) | Valor óptimo de la variable dependiente | | |
|----------------------|---------------------------------------|--------------------|---|---------------|--------------|
| | | | PA/PB | P/PB | P/PA |
| VIS | 855,9 | 10,16 | 909,4 | 942,86 | 936,41 |
| IK | 26,59 | -61,23 | 10,31 | 14,13 | 11,78 |
| VK | 32,19 | 174,02 | 88,21 | 66,73 | 79,49 |
| IB | 47,68 | 57,89 | 75,12 | 72,84 | 75,28 |

**Cambio frente al valor óptimo más deseado

De acuerdo con la tabla anterior, de forma general, se puede constatar que existe una significativa mejora de las calidades de las pastas en todos los casos analizados. Destaca el aumento del índice de blancura, viscosidad, y relación viscosidad kappa a razón de un 58, un 10, y un 174%, respectivamente, y un descenso del índice kappa de un 61%.

Por todo ello, de forma general, se puede deducir que si se trabaja en las condiciones de operación óptimas (para cada caso considerado), el blanqueo con la mezcla de perborato sódico y peróxido de hidrógeno proporciona los peores resultados de los valores del índice kappa y de blancura, y por el contrario, los mejores de la viscosidad y de las propiedades químicas de las pastas, como serían los referidos a los contenidos en lignina (0,92%), en alfacelulosa (75,49%) y holocelulosa (96,38%).

VI.3.4.1. Comparación de estudios del efecto de refinado sobre las propiedades de las pastas blanqueadas y de hojas de papel

En este apartado se comparan las características de las pastas y de las hojas de papel correspondientes, obtenidas a partir de las pastas de olivo a la etanolamina blanqueadas con las mezclas de peróxido de hidrógeno y perborato sódico, de peróxido de hidrógeno y ácido peracético, y de ácido peracético y perborato sódico en una sola etapa.

En el presente trabajo, con el fin de profundizar en el estudio de la influencia del refinado sobre las propiedades de las pastas blanqueadas y de hojas de papel correspondientes, se han estudiado cinco modelos de diseño de experimentos, incluyendo en 3 de ellos el número de revoluciones PFI como una variable integral del modelo.

La comparación de los valores óptimos de las distintas variables dependientes estudiadas, correspondientes a cada de los modelo aplicados, se puede observar en la tabla VI.3.98.

Tablas VI.3.98. Comparación de los valores óptimos de las variables dependientes de las pastas blanqueadas, provenientes de distintos modelos de refino estudiados

| Blanqueo | Modelos de diseno estudiados | Valor óptimo de la variable dependiente | | | | | |
|--------------|------------------------------|---|--------|---------|-------------------------|-----------|--------|
| | | SR (°SR) | IB (%) | LR (m) | ID(mNm ² /g) | IE (kN/g) | AL (%) |
| P/PB | Modelo 0 | 15,52 | 72,84 | 2326,22 | 1,43 | 1,26 | 1,14 |
| | Modelo I | 35,96 | 71,65 | 4346,81 | 3,14 | 2,79 | 2,65 |
| | Modelo II | 17,99 | 72,49 | 5072,00 | 4,39 | 3,45 | 4,33 |
| | Modelo III | 35,62 | 71,76 | 4821,20 | 4,50 | 3,35 | 4,03 |
| | Modelo IV | 17,18 | 72,80 | 4944,54 | 4,34 | 3,40 | 4,15 |
| P/PA | Modelo 0 | 17,24 | 75,28 | 2039,64 | 2,10 | 1,14 | 1,89 |
| | Modelo I | 32,42 | 73,88 | 3802,88 | 4,45 | 2,73 | 3,94 |
| | Modelo II | 15,96 | 75,95 | 3831,66 | 4,88 | 2,10 | 4,38 |
| | Modelo III | 32,00 | 73,48 | 4528,36 | 4,44 | 3,27 | 4,69 |
| | Modelo IV | 16,49 | 75,20 | 4193,84 | 4,34 | 3,21 | 4,46 |
| PA/PB | Modelo 0 | 17,79 | 75,12 | 2270,28 | 1,98 | 1,63 | 1,82 |
| | Modelo I | 32,79 | 74,14 | 3630,57 | 2,84 | 2,61 | 3,89 |
| | Modelo II | 17,92 | 76,34 | 4204,55 | 3,59 | 2,98 | 3,85 |
| | Modelo III | 36,59 | 73,95 | 4215,92 | 4,00 | 2,83 | 4,05 |
| | Modelo IV | 18,45 | 75,72 | 3968,32 | 4,07 | 2,69 | 4,04 |

Modelo 0: pastas sin el tratamiento mecánico

Modelo I: pastas refinadas a 500 revoluciones PFI, para cada ensayo considerado

Modelo II: pastas refinadas a 0, 500, 1000 revoluciones PFI

Modelo III: pastas refinadas a 500, 750, 1000 revoluciones PFI

Modelo IV: pastas refinadas a 0, 500, 750, 1000 revoluciones PFI

PA/PB blanqueo de las pastas de olivo a la etanolamina con la mezcla de ácido peracético y perborato sódico en una sola etapa,

P/PA blanqueo de las pastas de olivo a la etanolamina con la mezcla de peróxido de hidrógeno y ácido peracético en una sola etapa,

P/PB blanqueo de las pastas de olivo a la etanolamina con la mezcla de ácido peracético y perborato sódico en una sola etapa

De acuerdo con la tabla anterior, analizando los valores óptimos obtenidos para las pastas sin refinar, se puede concluir que las pastas blanqueadas con la mezcla de peróxido de hidrógeno y perborato sódico (P/PB) proporcionan los mejores resultados de longitud de ruptura (2326,22 m), que superan en un 2 y 14% los obtenidos para las hojas de papel obtenidas a partir de las pastas PA/PB y 14 y P/PA, respectivamente. Sin embargo, las hojas obtenidas a partir de las pastas blanqueadas con la mezcla de ácido peracético y peróxido de hidrógeno (P/PA) son las

que resultan tener los mejores valores del índice de desgarró (2,10 mNm²/g) y del alargamiento (1,89%), que superan en un 46 y 66% los valores obtenidos para las pastas blanqueadas con la mezcla de peróxido de hidrógeno y perborato sódico (P/PB), y en un 6 y 4% los valores obtenidos para las pastas blanqueadas con la mezcla de ácido peracético y perborato sódico (PA/PB), respectivamente. El valor óptimo más alto del índice de estallido (1,63 kN/g) se obtiene para las hojas de papel producidas a partir de las pastas PA/PB y supera en un 29,4 y 43%, respectivamente, el valor obtenido para las hojas generadas a partir de las pastas P/PB y P/PA.

En cuanto al Modelo I, en el que se ha sometido a todas las pastas blanqueadas al refinado a 500 revoluciones PFI, las hojas de papel provenientes de las pastas blanqueadas P/PB proporcionan los mejores resultados de la longitud de ruptura (4346, 81 m) y del índice de estallido (2,79 kN/g). De forma análoga al caso de las pastas sin refinar, las hojas obtenidas a partir de las pastas blanqueadas con la mezcla de ácido peracético y peróxido de hidrógeno (P/PA) son las que resultan tener los mejores valores del índice de desgarró (4,45 mNm²/g) y de alargamiento (3,94%). Se puede concluir que las propiedades de resistencia de las hojas de papel mejoran considerablemente después de someter las pastas al refinado.

El valor óptimo más alto de longitud de ruptura (5072, 00 m) y de índice de estallido (3,45 kN/g), para el Modelo II se obtiene, de forma similar a lo que sucedía en los Modelos anteriores, para las hojas de papel formadas a partir de las pastas P/PB. Las hojas obtenidas a partir de las pastas blanqueadas con la mezcla de ácido peracético y peróxido de hidrógeno (P/PA) son las que resultan tener los mejores valores del índice de desgarró (4,88 mNm²/g) y del alargamiento (4,38%).

En cuanto al Modelo III, las hojas obtenidas a partir de las pastas P/PB proporcionan los mejores valores óptimos de longitud de ruptura (4821, 20 m), de índice de estallido (3,35 kN/g) y de forma diferente a los Modelos 0, I, y II, del índice de desgarró (4,50 mNm²/g). Las hojas de papel obtenidas a partir de las pastas P/PA proporcionan el mejor valor óptimo del alargamiento (4,69%).

Para el Modelo IV, el valor óptimo más deseado de longitud de ruptura (4944,54 m) y de índice de estallido (3,40 kN/g) se obtiene para las hojas de papel provenientes de las pastas P/PB.. El mayor valor óptimo del índice de desgarró se obtiene para las hojas de papel obtenidas a partir de las pastas P/PB y P/PA, mientras que el mayor alargamiento (4,46%), corresponde a las del blanqueo P/PA.

Analizando el conjunto de los modelos estudiados, se puede constatar que, el valor óptimo más deseado de la blancura de las pastas corresponde al Modelo 0 para las pastas P/PB, al Modelo II para las pastas P/PA y al Modelo IV para las pastas PA/PB, siendo las pastas blanqueadas con la mezcla de ácido peracético y peróxido de hidrógeno, así como la de ácido

peracético y perborato sódico, las que proporcionan los mejores resultados, que superan en un 3% el valor de la blancura de la pasta blanqueada con la mezcla de perborato sódico y peróxido de hidrógeno en una sola etapa. Asimismo, se puede observar un ligero oscurecimiento de las pastas a medida que aumenta la intensidad del refinado. Este efecto se debe probablemente a la presencia de partículas residuales oscuras que no se han descolorado en el proceso de blanqueo. Esas partículas, al pasarlas por el refinador, se propagan uniformemente en la superficie de la hoja, provocando el efecto óptico de la disminución del grado de la blancura.

El refinado de las pastas mejora la calidad de las hojas de papel obtenidas, produciéndose el mayor aumento de los valores de las propiedades de las hojas de papel estudiadas cuando las pastas se someten al refinador de 500 revoluciones, tal y como se puede observar en la tabla VI.3.98.

Comparando los valores óptimos de las propiedades de resistencia de las hojas obtenidas a partir de las pastas sin refinar, con los valores óptimos más altos de las pastas refinadas de los Modelos I, II, III y IV, se puede observar un aumento de la longitud de ruptura, del índice de desgarrar, del índice de estallido y del alargamiento de un 118,04%; un 214,69%; un 173,81% y un 279,82% para las pastas blanqueadas con la mezcla del perborato sódico y peróxido de hidrógeno en una sola etapa, de un 122,02%; un 132,38%; un 188,84% y un 131,75% para las pastas blanqueadas con la mezcla de ácido peracético y peróxido de hidrógeno en una sola etapa, y de un 85,70%; 105,56%; 82,8% y un 122,53% para las pastas blanqueadas con la mezcla de ácido peracético y perborato sódico en una sola etapa, respectivamente. De ahí que, se pueda concluir que las pastas blanqueadas con la mezcla de perborato sódico y peróxido de hidrógeno, después del aplicar el proceso de refinado, presentan los mejores valores en cuanto a la longitud de ruptura (5072,00 m), índice de estallido (3,45 kN/g), mientras que las pastas blanqueadas con la mezcla de ácido peracético y peróxido de hidrógeno, después del aplicar el proceso de refinado, se caracterizan por tener los mejores valores del índice de desgarrar (4,88 mNm²/g) y del alargamiento (4,69%).

El menor grado de refino (15 52 °SR) se obtiene para las pastas blanqueadas con la mezcla de perborato sódico y peróxido de hidrógeno, sin someterlas al refinado.

En la figura VI.3.250. se puede observar la subida del grado de refino a medida que aumenta la intensidad del refinado, para las pastas blanqueadas que corresponden al punto central de los modelos de diseño de experimentos aplicado. Cabe señalar aquí, que el valor del grado de refino no puede ser excesivamente alto, para no obstaculizar el proceso de elaboración de hojas de papel, tal y como se ha indicado en el análisis de los datos experimentales. No obstante, el aumento del grado de refino corresponde a la mejora de los valores de las propiedades de resistencia de las hojas de papel, como se puede observar en la tabla VI.3.99. Como ejemplo de lo anteriormente dicho, en la figura VI.3.251. se puede observar que el mayor

aumento del valor de la longitud de ruptura de las pastas blanqueadas del punto central de los experimentos, se produce cuando las pastas se refinan a 500 revoluciones PFI, siendo la pasta blanqueada con la mezcla de perborato sódico y peróxido de hidrógeno, la que proporciona la mayor subida del valor de la longitud de ruptura (95%). La mejora de la calidad de las propiedades de las hojas de papel de las pastas blanqueadas con las mezclas TCF, que están dentro del ámbito del presente trabajo, justifica la necesidad de someter las pastas blanqueadas al tratamiento mecánico, siempre y cuando el valor del grado de refino no obstaculice el proceso de fabricación de hojas de papel.

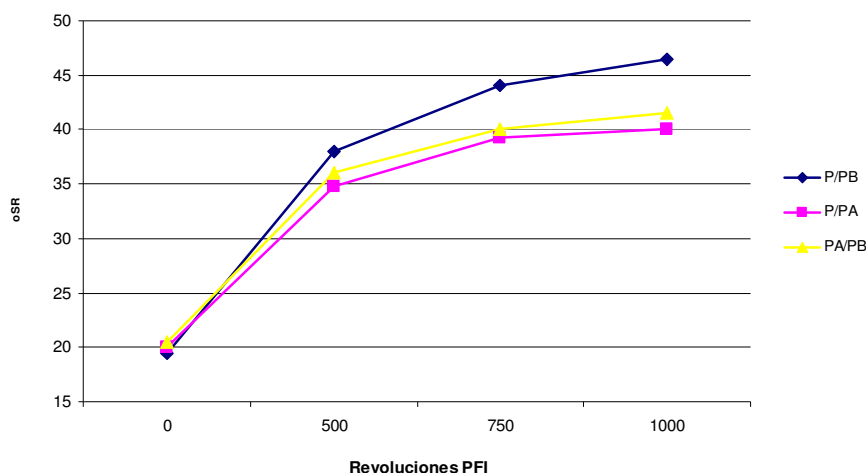


Figura VI.3.250. Variación del grado de refino a medida que aumenta la intensidad del refinado de las pastas blanqueadas de podas de olivo a la etanolamina

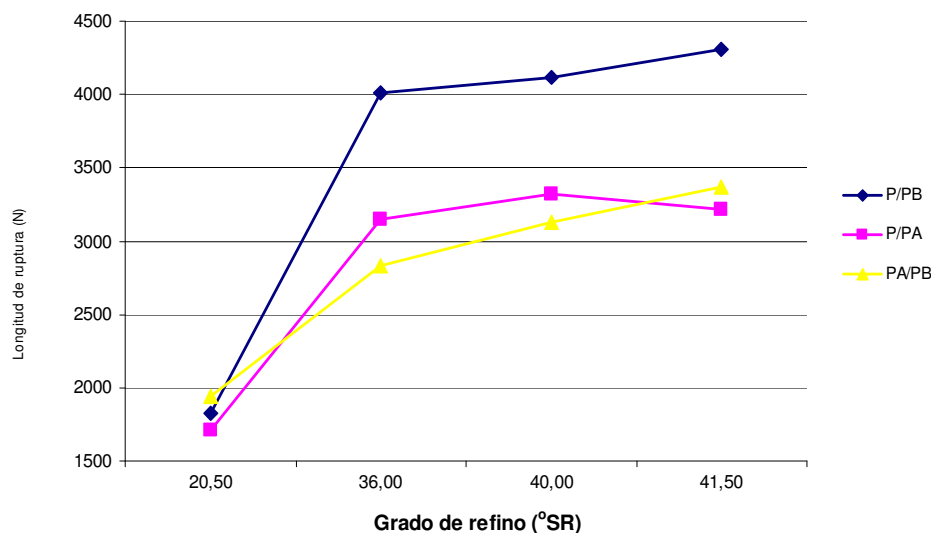


Figura VI.3.251. Variación de la longitud de ruptura con el grado de refino de las pastas blanqueadas de podas de olivo a la etanolamina

Por lo anteriormente analizado, de forma general se puede concluir que las pastas blanqueadas con la mezcla de ácido peracético y del peróxido de hidrógeno, así como con la mezcla de ácido peracético y perborato sódico en una sola etapa, proporcionan el mayor grado

de blancura de las pastas. En cuanto a las propiedades de las pastas los mejores resultados de la longitud de ruptura y del índice de estallido corresponden a las pastas blanqueadas con la mezcla de perborato sódico y peróxido de hidrógeno en una sola etapa., mientras que los valores más altos del índice de desgarro y del alargamiento se obtienen para las pastas blanqueadas con la mezcla de ácido peracético y peróxido de hidrógeno en una sola etapa.

VII. CONCLUSIONES

En este trabajo se han realizado revisiones bibliográficas referentes a la deslignificación y el blanqueo de pastas celulósicas para la fabricación de papel utilizando materias primas alternativas a las convencionales. Asimismo se ha analizado la influencia del proceso de refinado sobre las propiedades de las pastas y de hojas de papel resultantes.

Por otra parte, de los resultados experimentales obtenidos y de su tratamiento, se pueden extraer las siguientes conclusiones originales:

PRIMERA

De la comparación de la caracterización química del abacá (5,9% de solubles en agua caliente, 2,45% de extraíbles con etanol-benceno, 1,35% de cenizas, 87,91% de holocelulosa, 67,85% de α -celulosa y 10,37% de lignina) con la de residuos agrícolas (paja de trigo, tallos de girasol, tallos de sorgo, sarmientos de vid, tallos de algodón y podas de olivo) y maderas de coníferas (pino) y frondosas (eucalipto), puede afirmarse que el abacá constituye una fuente viable y alternativa de celulosa para la obtención de pastas celulósicas y papel.

De la comparación de la caracterización química de las podas de olivo (15,50% de solubles en agua fría, 17,26% de solubles en agua caliente, 30,04% de solubles en sosa al 1%, 12,24% de extraíbles con etanol-benceno, 1,04% de cenizas, 69,14% de holocelulosa, 41,09% de α -celulosa y 17,55% de lignina) con la de los residuos agrícolas (paja de trigo, tallos de girasol, tallos de sorgo, sarmientos de vid, tallos de algodón y podas de olivo) y las maderas de coníferas (pino) y frondosas (eucalipto), puede afirmarse que las podas de olivo constituye una fuente viable y alternativa de celulosa para la obtención de pastas celulósicas y papel.

SEGUNDA

En el estudio de la influencia de las variables del blanqueo de pasta de abacá con la mezcla de peróxido de hidrógeno y ácido peracético (temperatura - 55 a 85 °C -, tiempo - 30 a 120 minutos - , pH - 9 a 11 -, concentración peróxido de hidrógeno - 0,5 a 1,5% s.p.s - y concentración de ácido peracético - 0,5 a 3,5% s.p.s -) sobre las características de las pastas blanqueadas y las propiedades de las hojas de papel obtenidas de ellas, se encuentran ecuaciones que relacionan las variables dependientes con las de operación, capaces de reproducir los resultados experimentales de las primeras con errores menores del 10% en la mayoría de los casos.

Las condiciones de operación más adecuadas para conseguir una pasta con buenos valores de: viscosidad (1617,82 mL/g), índice Kappa (7,18), grado de refino (25,44°SR), blancura (81,92%), consumo de reactivo (24,29 meq/g), índice de desgarrado (17,26 mNm²/g), alargamiento (5,85%), longitud de ruptura (4430,42 m) e índice de estallido (3,50 kN/g), que no difieren excesivamente de sus valores óptimos, son: 52 °C, 102 minutos, pH de 9, una concentración de peróxido de hidrógeno de 1,5% y una concentración de ácido peracético del 3,5%. Este modo de operar repercute favorablemente sobre los costes del proceso sin una considerable reducción de las propiedades de las pastas y de las hojas de papel obtenidas de ellas.

TERCERA

En el estudio de la influencia de las variables del blanqueo de pasta de abacá con la mezcla de peróxido de hidrógeno y perborato sódico (temperatura - 55 a 85 °C -, tiempo - 30 a 120 minutos - , pH - 9 a 11 -, concentración peróxido de hidrógeno - 0,5 a 1,5% s.p.s - y concentración de perborato sódico - 1 a 5% s.p.s -) sobre las características de las pastas blanqueadas y las propiedades de las hojas de papel obtenidas de ellas, se encuentran ecuaciones que relacionan las variables dependientes con las de operación, capaces de

reproducir los resultados experimentales de las primeras con errores menores del 15% en la mayoría de los casos.

Las condiciones de operación más adecuadas para conseguir una pasta con buenos valores de viscosidad (1402,66 mL/g), índice Kappa (7,77), grado de refino (26,58°SR), blancura (76,87%), contenido en alfacelulosa (86,37%), contenido en holocelulosa (99,04%), contenido en lignina (0,24%), contenido en cenizas (1,21%), contenido en extraíbles en etanol – benceno (0,11), contenido en extraíbles en agua caliente (1,02), porosidad (9,26 s.), índice de Scott (271,55 J/m²), índice de desgarró (18,34mNm²/g), alargamiento (3,66%), longitud de ruptura (4033,49 m) e índice de estallido (3,44 kN/g), que no difieren excesivamente de sus valores óptimos, son: 75,3 °C, 115 minutos, pH de 10,6, una concentración de perborato sódico de 3,14% y una concentración de peróxido de hidrógeno del 1,5%.

CUARTA

En el estudio de la influencia de las variables del blanqueo de pasta de abacá con la mezcla de ácido peracético y perborato sódico (temperatura - 55 a 85 °C -, tiempo - 30 a 120 minutos - pH - 9 a 11 -, concentración de perborato sódico – 1 a 5% s.p.s - y concentración de ácido peracético – 0,5 a 3,5% s.p.s) sobre las características de las pastas blanqueadas y las propiedades de las hojas de papel obtenidas de ellas, se encuentran ecuaciones que relacionan las variables dependientes con las de operación, capaces de reproducir los resultados experimentales de las primeras con errores menores del 15% en la mayoría de los casos.

Las condiciones de operación más adecuadas para conseguir una pasta con buenos valores de viscosidad (1363,90 mL/g), índice Kappa (6,63), grado de refino (27,60°SR), blancura (81,32%), contenido en alfacelulosa (79,17%), contenido en holocelulosa (96,73%), contenido en lignina (5,26%), contenido en extraíbles en etanol – benceno (0,18%), contenido en extraíbles en agua caliente (1,68%) índice de desgarró (16,03mNm²/g), alargamiento (4,64%), longitud de ruptura (4276,25 m) e índice de estallido (3,41 kN/g), que no difieren excesivamente de sus valores óptimos, son: 62,5 °C, 120 minutos, pH de 10,6, una concentración de perborato sódico de 1% y una concentración de ácido peracético del 2,3%. Este modo de operar, permite un ahorro de energía y consumo de reactivos así como un ahorro del capital inmovilizado para las instalaciones industriales.

QUINTA

En el estudio de la influencia de las variables del blanqueo de pasta de olivo con la mezcla de peróxido de hidrógeno y ácido peracético (temperatura - 55 a 85 °C -, tiempo - 30 a 150 minutos -, pH - 9 a 11 -, concentración peróxido de hidrógeno – 1 a 4% s.p.s - y concentración de ácido peracético – 2 a 6% s.p.s -) sobre las características de las pastas blanqueadas y las propiedades de las hojas de papel obtenidas de ellas, se encuentran ecuaciones que relacionan las variables dependientes con las de operación, capaces de reproducir los resultados experimentales de las primeras con errores menores del 15% en la mayoría de los casos.

Las condiciones de operación más adecuadas para conseguir una pasta con buenos valores de rendimiento (93,56%), viscosidad (749,13 mL/g), índice Kappa (12,38), grado de refino (23,01°SR), blancura (73,73%), rendimiento (93,56%), contenido en alfacelulosa (72,13%), contenido en holocelulosa (93,54%), contenido en lignina (4,02%), contenido en extraíbles en etanol – benceno (0,49%), contenido en extraíbles en agua caliente (2,40%), consumo de reactivos (93,08%), contenido en sólidos en suspensión en la lejía del blanqueo (0,47 g/L), contenido en sólidos volátiles en la lejía residual (19,85 g/L), contenido en sólidos totales en la lejía del blanqueo (9,25 g/L), índice de desgarró (1,99 mNm²/g), alargamiento (1,60%), longitud de ruptura (1923,68 m) e índice de estallido (1,24 kN/g), que no difieren excesivamente de sus valores óptimos, son: 81,5 °C, 150 minutos, pH de 11, u una concentración de peróxido de hidrógeno de 4% y una concentración de ácido peracético del 4,26%.

SEXTA

En los estudios de la influencia del refinado - Modelo 0 (pastas sin refinar), Modelo I (refino 500 PFI en todos los casos), Modelo II (refino 0,500, 1000 PFI), Modelo III (refino 500, 750, 1000 PFI), Modelo IV (refino 0, 500, 750, 1000 PFI), sobre las propiedades de las pastas de olivo a la etanolamina blanqueadas con la mezcla de peróxido de hidrógeno y ácido peracético, así como de hojas de papel obtenidas, se encuentran ecuaciones que relacionan las variables dependientes con las de operación, capaces de reproducir los resultados experimentales de las primeras con errores menores del 15% en la mayoría de los casos.

Las condiciones de operación más adecuadas para conseguir una pasta y hojas de papel con buenos valores de grado de refino (37,62°SR), blancura (70,94%), índice de desgarro (4,01 mNm²/g), alargamiento (3,59%), longitud de ruptura (3450,28 m) e índice de estallido (2,49 kN/g), que no difieren excesivamente de sus valores óptimos, son: 72,5 °C, 117,8 minutos, pH de 11, una concentración de peróxido de hidrógeno de 4%, una concentración de ácido peracético del 5,93%, y refinado a 500 revoluciones PFI. Operar en estas condiciones supone una ligera reducción del grado de la blancura de las hojas, sin embargo, por el otro lado, proporciona un ahorro de consumo de energía y de los reactivos de blanqueo, puesto que se reduce la concentración de ácido peracético, la temperatura, el tiempo de operación y la intensidad del refinado de las pastas.

SEPTIMA

En el estudio de la influencia de las variables del blanqueo de pasta de olivo a la etanolamina, con la mezcla de peróxido de hidrógeno y perborato sódico (temperatura - 55 a 85 °C -, tiempo - 30 a 150 minutos -, pH - 9 a 11 -, concentración de peróxido de hidrógeno -1 a 4% s.p.s - y concentración de perborato sódico - 2 a 8% s.p.s -) sobre las características de las pastas blanqueadas y las propiedades de las hojas de papel obtenidas de ellas, se encuentran ecuaciones que relacionan las variables dependientes con las de operación, capaces de reproducir los resultados experimentales de las primeras con errores menores del 15% en la mayoría de los casos.

Las condiciones de operación más adecuadas para conseguir una pasta con buenos valores de rendimiento (93,39%), viscosidad (733,05 mL/g), índice Kappa (14,15), grado de refino (18,66°SR), blancura (72,84%), contenido en alfacelulosa (72,70%), contenido en holocelulosa (94,21%), contenido en lignina (2,25%), contenido en cenizas (2,68%), contenido en extraíbles en etanol - benceno (0,46%), contenido en extraíbles en agua caliente (3,42%), consumo de reactivos (102,25%), contenido en sólidos en suspensión en la lejía del blanqueo (3,65 g/L), contenido en sólidos volátiles en la lejía residual (10,91 g/L), contenido en sólidos totales en la lejía del blanqueo (26,63 g/L), índice de desgarro (1,41 mNm²/g), alargamiento (1,07%), longitud de ruptura (2183,41 m) e índice de estallido (1,25 kN/g), que no difieren excesivamente de sus valores óptimos, son: 85 °C, 132,82 minutos, pH de 11, una concentración de peróxido de hidrógeno de 4% y una concentración de perborato sódico del 8%. Las condiciones propuestas exigen operar con los valores altos de temperatura, pH, las concentraciones de peróxido de hidrógeno y perborato sódico, lo que se amortiza por la reducción del tiempo de operación y la obtención de las pastas y hojas de papel de elevadas características.

OCTAVA

En los estudios de la influencia del refinado - Modelo 0 (pastas sin refinar), Modelo I (refino 500 PFI en todos los casos), Modelo II (refino 0,500, 1000 PFI), Modelo III (refino 500, 750, 1000 PFI), Modelo IV (refino 0, 500, 750, 1000 PFI), sobre las propiedades de las pastas de olivo a la etanolamina blanqueadas con la mezcla de peróxido de hidrógeno y perborato sódico, así como de hojas de papel obtenidas, se encuentran ecuaciones que relacionan las variables dependientes con las de operación, capaces de reproducir los resultados experimentales de las primeras con errores menores del 15% en la mayoría de los casos.

Las condiciones de operación más adecuadas para conseguir una pasta y hojas de papel con buenos valores de grado de refino (39,28°SR), blancura (71,51%), índice de desgarró (2,89 mNm²/g), alargamiento (2,39%), longitud de ruptura (4345,56 m) e índice de estallido (2,71 kN/g), que no difieren excesivamente de sus valores óptimos, son: 85 °C, 120,26 minutos, pH de 11, una concentración de peróxido de hidrógeno de 4%, una concentración de perborato sódico del 8%, y refinado a 500 revoluciones PFI. Operar en estas condiciones supone un ahorro de consumo de energía y de los reactivos de blanqueo, puesto que se reduce el tiempo de operación y la intensidad del refinado de las pastas.

NOVENA

En el estudio de la influencia de las variables del blanqueo de pasta de olivo a la etanolamina, con la mezcla de ácido peracético y perborato sódico (temperatura - 55 a 85 °C -, tiempo - 30 a 150 minutos - , pH - 9 a 11 -, concentración de perborato sódico -2 a 8% s.p.s - y concentración de ácido peracético - 2 a 6% s.p.s -) sobre las características de las pastas blanqueadas y las propiedades de las hojas de papel obtenidas de ellas, se encuentran ecuaciones que relacionan las variables dependientes con las de operación, capaces de reproducir los resultados experimentales de las primeras con errores menores del 15% en la mayoría de los casos.

Las condiciones de operación más adecuadas para conseguir una pasta con buenos valores de rendimiento (92,17%), viscosidad (773,00 mL/g), índice Kappa (11,34), grado de refino (21,63 °SR), blancura (72,21%), contenido en alfacelulosa (70,85%), contenido en holocelulosa (92,40%), contenido en lignina (2,81%), contenido en cenizas (2,90%), contenido en extraíbles en etanol - benceno (0,39%), contenido en extraíbles en agua caliente (1,91%), contenido en sólidos en suspensión en la lejía del blanqueo (1,37 g/L), contenido en sólidos volátiles en la lejía residual (13,34 g/L), contenido en sólidos totales en la lejía del blanqueo (38,49 g/L), índice de desgarró (1,33 mNm²/g), alargamiento (1,51%), longitud de ruptura (2019,57 m) e índice de estallido (1,24 kN/g), que no difieren excesivamente de sus valores óptimos, son: 62,89 °C, 150 minutos, pH de 11, una concentración de perborato sódico de 3,81% y una concentración de ácido peracético del 6%. Las condiciones propuestas proporcionar un ahorro de energía y del consumo de reactivos del blanqueo, puesto que se opera en la temperatura reducida, y con el menor que la máxima considerada concentración de perborato sódico.

DECIMA

En los estudios de la influencia del refinado - Modelo 0 (pastas sin refinar), Modelo I (refino 500 PFI en todos los casos), Modelo II (refino 0,500, 1000 PFI), Modelo III (refino 500, 750, 1000 PFI), Modelo IV (refino 0, 500, 750, 1000 PFI), sobre las propiedades de las pastas de olivo a la etanolamina blanqueadas con la mezcla ácido peracético y perborato sódico, así como de hojas de papel obtenidas, se encuentran ecuaciones que relacionan las variables dependientes con las de operación, capaces de reproducir los resultados experimentales de las primeras con errores menores del 15% en la mayoría de los casos.

Las condiciones de operación más adecuadas para conseguir una pasta y hojas de papel con buenos valores de grado de refino (40,25°SR), blancura (72,09%), índice de desgarró (3,59 mNm²/g), alargamiento (3,36%), longitud de ruptura (3372,75 m) e índice de estallido (2,37 kN/g), que no difieren excesivamente de sus valores óptimos, son: 76,73 °C, 125,16 minutos, pH de 11, una concentración de ácido peracético de 6%, una concentración de perborato sódico del 8%, y refinado a 680 revoluciones PFI. Operar en estas condiciones supone un ahorro de consumo de energía, puesto que se reduce la temperatura, el tiempo de operación y la intensidad del refinado de las pastas.

DECIMOPRIMERA

Las pastas de abacá a "a la sosa" blanqueadas con la mezcla de ácido peracético y perborato sódico, así como, con la mezcla de peróxido de hidrógeno y perborato sódico consiguen unos valores óptimos similares en cuanto a contenidos en cenizas y en extraíbles etanol-benceno

0,82; 0,02 y 0,81; 0,02%, respectivamente. Los contenidos en holocelulosa y α -celulosa son mayores para el caso del blanqueo con la mezcla de ácido peracético y perborato sódico. El menor contenido en extraíbles en agua caliente corresponde a las pastas con la mezcla de ácido peracético y perborato sódico, mientras que el valor óptimo más favorable del contenido en lignina corresponde a las pastas blanqueadas con la mezcla de perborato sódico y peróxido de hidrógeno.

El blanqueo de las pastas con la mezcla de perborato sódico y ácido peracético, así como con la mezcla de peróxido de hidrógeno y perborato sódico, producen respecto a la pasta blanqueada con peróxido de hidrógeno y ácido peracético (1903,30 mL/g), un descenso de la viscosidad del 10 y 12%, y de la blancura de hojas del 1 y 8%, respectivamente.

De mismo modo, el mínimo consumo de reactivos de blanqueo se obtiene a partir de las pastas obtenidas en el proceso con la mezcla de ácido peracético y peróxido de hidrógeno. En las condiciones óptimas para cada variable dependiente considerada, a las pastas tratadas con la mezcla de ácido peracético y perborato sódico, corresponde el mínimo valor del índice kappa (5,55), y el máximo de la relación viscosidad/kappa (307).

El blanqueo con la mezcla de peróxido de hidrógeno y perborato sódico proporciona el mejor resultado óptimo de índice de desgarro (20,85 mNm²/g), y el peor de alargamiento (4,58%), que es un 28% menor que el valor obtenido para las pastas blanqueadas con la mezcla de ácido peracético y perborato sódico y con la mezcla de ácido peracético y peróxido de hidrógeno. Los valores óptimos de la longitud de ruptura son similares en todos los casos, siendo ligeramente superiores para la pasta blanqueada con la mezcla de ácido peracético y peróxido de hidrógeno (4781 m). El valor óptimo del índice de estallido (4,12 kN/g) de las hojas de papel obtenidas a partir de las pastas blanqueadas con la mezcla de ácido peracético y perborato sódico, es un 7% superior con respecto a otros blanqueos realizados.

DECIMOSEGUNDA

Los blanqueos realizados de pasta de olivo a la etanolamina se caracterizan por los elevados valores óptimos del rendimiento, siendo el mayor para el caso del blanqueo con la mezcla ácido peracético y perborato sódico (97,77%), seguido por el con la mezcla de peróxido de hidrógeno y ácido peracético (97,67%), y por el con la mezcla de peróxido de hidrógeno y perborato sódico (95,46%), lo que supone que las mezclas de reactivos de blanqueo estudiadas actúan preferiblemente atacando los grupos cromóforos que deslignificando las pastas.

Al comparar los valores óptimos de distintas características de las pastas, el blanqueo de las pastas con la mezcla de perborato sódico y ácido peracético así como con la mezcla de peróxido de hidrógeno y ácido peracético produce respecto a la pasta blanqueada con peróxido de hidrógeno y perborato sódico, un descenso de la viscosidad del 3,5 y 0,7%, respectivamente. En cuanto a la blancura de las pastas, el blanqueo con la mezcla de perborato sódico y ácido peracético, así como con la mezcla de peróxido de hidrógeno y perborato sódico, produce respecto a la pasta blanqueada con peróxido de hidrógeno y ácido peracético, un descenso de la blancura del 0,2 y 3,2%, respectivamente.

Si se trabaja en las condiciones de operación óptimas (para cada caso considerado), el blanqueo con la mezcla de perborato sódico y peróxido de hidrógeno proporciona los peores resultados de los valores del índice kappa y de la blancura, y por el contrario, mejores de la viscosidad, de las propiedades químicas de las pastas tales como el contenido en lignina (0,92%), en alfacelulosa (75,49%) y holocelulosa (96,38%).

DECIMOTERCERA

Analizando los valores óptimos del conjunto de los modelos del refinado estudiados, se puede constatar que, el valor óptimo más deseado de la blancura de las pastas corresponde al Modelo 0 para las pastas blanqueadas con la mezcla de peróxido de hidrógeno y perborato sódico (72,84%); al Modelo II para las pastas blanqueadas con la mezcla de peróxido de hidrógeno y

ácido peracético (75,95%), y al Modelo IV para las pastas blanqueadas con la mezcla ácido peracético y perborato sódico (75,72%). El menor grado de refino (15 52 °SR) se obtiene para las pastas blanqueadas con la mezcla de perborato sodico y peroxido de hidrogeno. sin someterlas al refinado.

Los mejores resultados optimos de la longitud de ruptura (5072,00 m) y del indice de estallido (3,45 kN/g), se obtiene para las pastas blanqueadas con la mezcla de perborato sodico y peroxido de hidrogeno en una sola etapa., mientras que los valores mas altos del indice de desgarr (4,88 mNm²/g) y del alargamiento (4,69%), se obtiene para las pastas blanqueadas con la mezcla de acido peracetico y peroxido de hidrogeno en una sola etapa.

DECIMOCUARTA

La pastas blanqueadas de olivo presentan una buena aptitud al proceso de refinado, que a la vez mejora significativamente la calidad de las hojas de papel obtenidas.

Al comparar los valores optimos de las propiedades de resistencia de las hojas obtenidas a partir de las pastas sin refinar, con los valores optimos mas altos de las pastas refinadas a distinto numero de revoluciones PFI, se observa un aumento de la longitud de ruptura, del indice de desgarr, del indice de estallido y del alargamiento de un 118,04; 214,69; 173,81; 279,82% para las pastas blanqueadas con la mezcla del perborato sodico y peroxido de hidrogeno en una sola etapa, de un 122,02; 132,38; 188,84%; 131,75% para las pastas blanqueadas con la mezcla de acido peracetico y peroxido de hidrogeno en una sola etapa, y de un 85,70; 105,56; 82,8; 122,53% para las pastas blanqueadas con la mezcla de acido peracetico y perborato sodico en una sola etapa, respectivamente.

Las pastas blanqueadas con la mezcla de perborato sódico y peróxido de hidrógeno, despues del aplicar el proceso de refinado, presentan los mejores valores optimos en cuanto a la longitud de ruptura (5072,00 m), indice de estallido (3,45 kN/g), mientras que las pastas blanqueadas con la mezcla de ácido peracético y peróxido de hidrógeno, despues del aplicar el proceso de refinado, se caracterizan por tener los mejores valores optimos del índice de desgarr (4,88 mNm²/g) y del alargamiento (4,69%).

DECIMOQUINTA

Suponiendo, que en los procesos del blanqueo con la mezcla de peróxido de hidrógeno y perborato sódico, de peróxido de hidrógeno y ácido peracético, de ácido peracético y perborato sódico, de las pastas de abaca, se opera en las condiciones de operacion que proporcionan los valores optimos de la blancura de las pastas, se obtiene los resultados que superan en un 59,6; 73,7; y 71,3%, el valor de la blancura de la pasta cruda de abaca (49,42%), respectivamente.

De mismo modo los valores optimos de la blancura de las pastas de olivo a la etanolamina blanqueadas con la mezcla de peróxido de hidrógeno y perborato sódico, de peróxido de hidrógeno y ácido peracético, de ácido peracético y perborato sódico, proporcionan una ganancia de la blancura frente a la pasta cruda (47,68%), a la razon de un 52,77; 57,89; 57,55%.

En ambos casos las pastas tratadas con la mezcla de peróxido de hidrógeno y perborato sódico proporcionan el menor grado de blancura de las pastas, mientras que los blanqueos con la mezcla de peróxido de hidrógeno y ácido peracético, y con la de ácido peracético y perborato sódico proporcionan los resultados similares, para cada pasta considerada.

El menor indice kappa 5,55 y 10,31 para las pastas de abaca y de olivo, respectivamente disminuye a la razon de un 76 y un 61,23% frente a las corespondientes pastas crudas sin partida, en ambos casos la mayor reduccion del valor del indice kappa se observa para las pastas blanqueadas con la mezcla de acido peracetico y perborato sodico en una sola etapa.

Si se trabaja en las condiciones de operación óptimas (para cada caso considerado), el blanqueo con la mezcla de perborato sódico y peróxido de hidrógeno, de las pastas

blanqueadas de abaca y de olivo, proporciona los peores resultados de los valores del índice kappa y de la blancura, y por el contrario, mejores de las características químicas de las pastas en cuanto al contenido en lignina, en alfacelulosa y holocelulosa.

VIII. CONSIDERACIONES FINALES

Tras la lectura de la presente Memoria, se puede comprobar que se ha seguido la planificación global de la investigación concretada en el capítulo II. Ello no obstante, hemos de remarcar el hecho de que a lo largo de estos años de trabajo han ido quedando relegados una serie de temas que han ido apareciendo al hilo de la investigación y que justificarían, por sí mismos, el comienzo de nuevas líneas de trabajo con una dedicación más específica y exhaustiva que la que se les brinda en la presente investigación, para aclarar las dudas que los mismos plantean.

Dado que este trabajo trata, precisamente, a nivel práctico, sobre el enorme potencial de las fibras alternativas a la madera, tales como olivo y abacá, como materias prima para la fabricación de papel, mediante métodos menos contaminantes que los tradicionales, parece interesante recoger aquí algunas reflexiones que orientan a los que hayan de continuar en la búsqueda de soluciones prácticas.

A continuación, por lo tanto, se presentan algunos puntos de atención preferencial para el futuro.

PRIMERO

Profundizar en los procesos que utilicen los disolventes orgánicos considerados (etanolamina) y comparar con otros como los que utilicen alcoholes y ácidos orgánicos de bajo peso molecular, con o sin catalizadores. Realizar un detallado estudio del refinado de las pastas de los diferentes procesos de pasteo estudiados, puesto que con una misma pasta se pueden conseguir hojas de papel con las características muy diversas.

SEGUNDO

Realizar un estudio más profundo del blanqueo TCF de pastas de abacá y de olivo con las mezclas estudiadas, de manera que se amplíen los márgenes de las variables de operación analizadas, y se evalúen otras diferentes. Ampliar el estudio de la influencia del refinado sobre las propiedades de las pastas y de las hojas obtenidas, de forma que se estudie el rango más amplio de la intensidad del refinado.

TERCERO

Realizar un estudio del blanqueo con las mezclas de peróxido de hidrógeno, ácido peracético y/o perborato sódico en una sola etapa, con otras materias primas alternativas a las convencionales. Realizar el estudio de la influencia del refinado sobre las propiedades de las pastas y de hojas de papel obtenidas.

CUARTO

Realizar un estudio del blanqueo de las pastas de abacá y de olivo en las secuencias que contienen el sistema lacasa mediator y/o xilanasa, seguido por el blanqueo con peróxido de hidrógeno, perborato sódico o ácido peracético o bien sus mezclas. Realizar el estudio de la influencia del refinado sobre las propiedades de las pastas y de las hojas de papel obtenidas.

QUINTO

Realizar una completa caracterización físico-química de las lejjás residuales de los blanqueos realizados y proceder al estudio de la recuperación de reactivos químicos, la obtención de subproductos valiosos y la depuración de los vertidos residuales.

SEXTO

Realizar estudios económicos y ecológicos de los distintos procesos de blanqueo de las pastas de abacá y de olivo que permitirían, entre otras cosas, comparar las ventajas que se podrían obtener con el aprovechamiento de las materias primas alternativas a la convencional, así como analizar la calidad de las pastas y de hojas de papel fabricadas poniéndolas en relación con los costes de amortización y de funcionamiento de las instalaciones necesarias, tanto en lo referente al blanqueo de pastas y elaboración de hojas de papel, como en lo tocante al aprovechamiento y eliminación de los vertidos residuales.

IX. BIBLIOGRAFÍA

1. FAOSTAT, Available at: <http://faostat.fao.org/>
2. O'Brien J. (2006) Paper demand continues to grow. *Paper Age* 122 (6), pp 1
3. Colom J.F., Torres A.L., García J.A. (1984) Introducción histórica de la fabricación de papel y pastas. Servicio de publicaciones de la E.T.S.I.I. Tarrasa. Barcelona
4. Asenjo Martínez J.L., Hidalgo Brinquis M.C. (2009) El papel: 2.000 años de historia, Exposición Itinerante de la Asociación Hispánica de Historiadores del Papel. VIII Congreso Nacional de Historia del Papel en España, Burgos, Asociación Hispánica de Historiadores del Papel, www.ipe.es
5. Freyer D. (1999) *Kleine Papiergeschichte, vom Papyrus zum Papier des 20. Jahrhunderts*, <http://papiergeschichte.freyerweb.at>
6. Encyclopedia Britannica Online (2010) <http://www.britannica.com>
7. Casey J.P. (1990) *Pulpa y Papel*. ED Noriega-Limusa. México
8. Gullichsen J.T.Y., Paulapuro H. (2000) *Chemical pulping*. Volúmenes 6ª y 6B. Fapet Oy. Finlandia
9. Zhao X., Cheng K., Liu, D. (2009) Organosolv pretreatment of lignocellulosic biomass for enzymatic hydrolysis. Mini-review. *Applied Microbiology and Biotechnology* 82 (5), pp 815-827
10. Cheremisinoff N.P., Rosenfeld P.E. (2010) Pollution prevention and best practices for the pulp and paper industry. *Handbook of Pollution Prevention and Cleaner Production vol.2*, pp 261-291, Copyright by Elsevier Inc.
11. Asiz S., Sarkannen K. (1989) Organosolv pulping. A review. *TAPPI Journal* 72 (3), pp 169-175
12. Rodríguez A., Jiménez L. (2005) Pasteado con disolventes orgánicos. En Jiménez y otros: *Fabricación de pastas celulósicas para papel a partir de materias primas alternativas a las convencionales*, Écija, pp 229-255
13. Jiménez L., Calero A., Jiménez R., Ferrer J.L., Pérez I. (2002) Obtención de pastas celulósicas de residuos agrícolas mediante procesos con disolventes orgánicos. Congreso Iberoamericano de Investigación en celulosa y papel, CIADICYP
14. Jiménez L., Pérez A., De la Torre M.J., Rodríguez A., Angulo A. (2008) Ethylenglycol pulp from tagasaste. *Bioresource Technology* 99 (7), pp 2170-2176
15. López F., Ariza J., Pérez I., Jiménez L. (2000) Comparative study of paper sheets from olive tree wood pulp obtained by soda, sulphite or kraft pulping. *Bioresource Technology* 71 (1), pp 83-86
16. Moral A. (2008) Biorrefinería de paja de arroz. Obtención de pastas celulósicas y de sus productos de fraccionamiento. Tesis doctoral. Departamento de Química Inorgánica e Ingeniería Química, Universidad de Córdoba
17. Ramos E. (2003) Blanqueo ECF y TCF de pastas celulósicas de abacá. Tesis doctoral. Departamento de Química Inorgánica e Ingeniería Química, Universidad de Córdoba
18. Cheremisinoff N.P., Rosenfeld P.E. (2010) Pollution prevention and best practices for the pulp and paper industry. *Handbook of Pollution Prevention and Cleaner Production vol.2*, pp 261-291, Copyright by Elsevier Inc.
19. UNEP (2006) Revised edited draft guidelines on best available techniques and guidance on best environmental practices relevant to Article 5 and Annex C of the Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants. United Nations Environment Programme. Expert Group on Best Available Techniques and Best Environmental Practices Second meeting Geneva, Switzerland
20. Fillat U., Montserrat P., Vidal T., Roncero M.B. (2010) Flax fiber as a raw material: How to bleach efficiently a non-woody plant to obtain high-quality pulp. *Biomass and Bioenergy* 34 (12), pp 1896-1905

21. Jiménez L., Serrano L., Rodríguez A., Ferrer A. (2009) TCF bleaching of soda-anthraquinone and diethanolamine pulp from oil palm empty fruit bunches. *Bioresource Technology* 100 (3), pp 1478-1481
22. Atchison J.E. (1998) Update on global use of non-wood plant fiber and some prospects for their greater use in the United States. *North American Non-Wood Fiber Symposium*, Atlanta, GA, USA
23. Marques G. (2010) Valoración de diferentes cultivos lignocelulósicos para la fabricación de pasta de papel. Caracterización química, modificación estructural de sus constituyentes orgánicos durante los procesos de cocción y blanqueo y aplicaciones biotecnológicas. Tesis doctoral. Universidad de Sevilla
24. Rodríguez A., Moral A., Serrano L., Labidi L., Jimenez L. (2008) Rice straw pulp obtained by using various methods. *Bioresource Technology* 99 (8), pp 2881-2886
25. Roliadi H., Siagian R.M., Mas'Ud A., Gintings A. (2003) The possible utilization of old newsprint, sludge waste, and abaca fibers as raw material for pulp/paper manufacture with satisfactory qualities/results: an attempt to reduce heavy dependency on the conventional wood. 57th APPITA Annual Conference and Exhibition, pp 75-81
26. López F., Alfaro A., García M.M., Díaz M.J., Calero A., Ariza J. (2004) Pulp and paper from tagasaste (*Chamaecytisus proliferus* L.F. ssp. *Palmensis*). *Chemical Engineering Research and Design* 82 (8), pp 1029-1036
27. Jiménez L., Rodríguez A., Ferrer J.L., Pérez A., Angulo V. (2005) La Paulownia: una planta de rápido crecimiento como materia prima para la fabricación de papel. *Afinidad* 62 (516), pp 100-105
28. Jiménez L., Rodríguez A., Serrano L., Moral A. (2008) Organosolv ethanolamine pulping of olive wood. Influence of the process variables on the strength properties. *Biochemical Engineering Journal* 39 (2), pp 230-235
29. Pérez I. (1997) Fabricación de papel a partir de Madera de olivo. Tesis doctoral. Universidad de Córdoba
30. Jiménez L., Pérez I., De la Torre M.J., García J.C. (1999) The effect of processing variables on the soda pulping of olive tree wood. *Bioresource Technology* 69 (2), pp 95-102
31. Pérez I., López F., Ariza J., Jiménez L. (2001) Characterization of paper sheets from olive tree wood pulp obtained by soda pulping. *TAPPI Journal* 84 (1), pp 94
32. Jiménez L., Pérez I., De la Torre M.J., García J.C. (2000) Influence of process variables on the properties of pulp and paper sheets obtained by sulphite pulping of olive tree wood, *Wood Science and Technology* 34 (2), pp 135-139
33. Eugenio M.A. (2001) Blanqueo de pastas celulósicas de residuos de la poda del olivar mediante métodos totalmente libres de cloro. Tesis doctoral. Departamento de Ingeniería Química, Química Física y Química Orgánica. Universidad de Huelva
34. López F., Ariza J., Pérez I., Jiménez L. (2000) Influence of the operating conditions on the properties of paper sheets obtained by kraft pulping of olive tree wood. *Bioresource Technology* 72 (2), pp 147-151
35. Camacho F., Jiménez J.M. (1985) Estudio cinético del proceso kraft aplicado a residuos lignocelulósicos. *Investigación y Técnica del Papel* 22 (84), pp 283-296
36. López F., Ariza J., Eugenio M.E., Díaz J., Pérez I., Jiménez L. (2001) Pulping and bleaching of pulp from olive tree residues. *Process Biochemistry* 37 (1), pp 1-7
37. Díaz M.J., Eugenio M.E., López F., Alaejos J. (2005) Paper from olive tree residues. *Industrial Crops and Products* 21 (2), pp. 211-221
38. Jiménez L., Pérez I., García J.C., Rodríguez A. (2001) Influence of process variables in the ethanol pulping of olive tree trimmings. *Bioresource Technology* 78 (1), pp 63-69

39. Jiménez L., Rodríguez A., Calero A.M., Eugenio M.E. (2004) Use of Ethanolamine–Soda–Water Mixtures for Pulping Olive Wood Trimmings. *Chemical Engineering Research and Design* 82 (8), pp 1037-1042
40. Jiménez L., Rodríguez A., Díaz M.J., López F., Ariza J. (2004) Organosolv pulping of olive tree trimmings by use of ethylene glycol/soda/water mixtures. *Holzforschung* 58 (2), pp 122-128
41. Jiménez L., Rodríguez A., Ferrer J.L., Jiménez R.M., Calero A. (2003) Use of mixtures of ethylenglycol, caustic soda and water to obtain cellulose pastes from olive dressings. *Afinidad* 60 (506), pp 387-395
42. Jiménez L., Villar J.C., Rodríguez A., Calero R.M. (2003) Influence of pulping parameters of olive prunnings with ethanolamine and soda on pulp characteristics. *Afinidad* 59 (500), pp 399-408
43. Jiménez L., Rodríguez A., Pérez I., Calero A., Ferrer J.L. (2004) Ethylene glycol-soda organosolv pulping of olive tree trimmings. *Wood Fiber and Science* 36 (3), pp 423-431
44. Jiménez L., Ramos E., Rodríguez A., De la Torre M.J., Ferrer J.L. (2005) Optimization of pulping conditions of abaca. An alternative raw material for producing cellulose pulp. *Bioresource Technology* 96 (9), pp 977-983
45. López F., Díaz M.J., Eugenio M.E., Ariza J., Rodríguez A., Jiménez L. (2003) Optimization of hydrogen peroxide in totally chlorine free bleaching of cellulose pulp from olive tree residues. *Bioresource Technology* 87 (3), pp 255-261
46. Díaz M.J., Eugenio M.E., Vidal T., García O., López F. (2001) Deslignificación con oxígeno y peróxido de pasta kraft de podas de olivo. *Afinidad* 58 (496), pp 421–426
47. Díaz M.J., Eugenio M.E., López F., Ariza J., Vidal T. (2006) Influence of the pulping and TCF bleaching operating conditions on the properties of pulp and paper obtained from olive tree residues. *Cellulose Chemistry and Technology* 40 (3-4), pp 245-250
48. López F., Eugenio M.E., Díaz M.J., Pérez I., Jiménez L. (2002) Bleaching of olive tree residues pulp with peracetic acid and comparative study with hydrogen peroxide. *Industrial Engineering Chemical Research* 41 (15), pp 3518-25
49. López F., Díaz M.J., Eugenio M.E., Ariza J., Jiménez L. (2002) Hydrogen peroxide and sodium perborate bleaching of pulp from olive tree residues. *Engineering in Life Science, Chemical Engineering and Technology* 2 (7), pp 201-208
50. Mutjé P., Pélach M.A., Vilaseca F., García J.C., Jiménez L. (2005) A comparative study of the effect of refining on organosolv pulp from olive trimmings and kraft pulp from eucalyptus wood. *Bioresource Technology* 96 (10), pp 1125-1129
51. Mutjé P., Pélach M.A., García J.C., Presta S., Vilaseca F., Jiménez L. (2006) Comparison of cationic demand between olive wood organosolv pulp and eucalyptus kraft pulp. *Process Biochemistry* 41 (7), pp 1602-1607
52. Jiménez L., Ramos E., Rodríguez A., De la Torre M.J., Pérez I. (2007) Bleaching of aaca (*Musa textilis* nee) soda pulp with sodium perborate. *Afinidad* 64 (530), pp 479-485
53. Jiménez L., Ramos E., De la Torre M.J., Ferrer J.L. (2005) Blanqueo ECF y TCF. Aplicación a la pasta a la sosa de abacá. *Afinidad* 62 (515), pp 14-21
54. Jiménez L., Ramos E., De la Torre M.J., Pérez I., Ferrer J.L. (2008) Bleaching of soda pulp of fibres of *Musa textillis nee* (abaca) with peracetic acid. *Bioresource Technology* 99 (5), pp 1474-1480
55. López F., Alfaro A., Jiménez L., Rodríguez A. (2006) Los alcoholes como disolventes orgánicos para la obtención de pastas celulósicas, *Afinidad* 63 (523), pp 174-182

56. Rodríguez A., Sánchez R., Ferrer A., Requejo A. (2010) Simulation of *Hesperaloefunifera* diethanolamine pulping by polynomial and neural fuzzy models. Chemical Engineering Research and Design, In press
57. Jiménez L., De la Torre M.J., Ferrer M.J., Pérez I. (1998) Delignification of wheat straw by use of low-molecular-weight organic acids. *Holzforschung* 52, pp 191-196
58. United Nations Economic Commission for Europe/ Food and Agriculture Organization of the United Nations (2009) Forest Products Annual Market Review 2008-2009, Geneva Timber and Forest Study Paper 24, New York and Geneva, ECE/TIM/SP/24
59. Eurostat (2009) Available at: <http://epp.eurostat.ec.europa.eu/portal/page/portal/eurostat/home/>
60. UNECE/FAO TIMBER database (2009) Available at: <http://timber.unece.org/index.php?id=84>
61. CEPI Key Statistics (2009) European Pulp and Paper Industry
62. ASPAPEL Informe Estadístico Anual. Available at: <http://www.aspapel.es/>
63. ASPAPEL Memoria, La receta de sostenibilidad papelera (2008) Available at: http://www.aspapel.es/memoria_final.pdf
64. Polish Central Statistical Office. Available at: <http://www.stat.gov.pl/gus>
65. Jiménez L., López F., Alaejos J. (2006) Materias primas alternativas para pastas de papel. Tipos, características, procesos y situación mundial. *Ingeniería Química* 435 (4), pp 76–90
66. Hetsch S. (2008) Potential Sustainable Wood Supply in Europe, UNECE/FAO Timber Section, Geneva, Switzerland
67. Katri S. (2001) Non-wood plants as raw material for pulp and paper. MTT Agrifood Research Finland, pp 12-14
68. Rezayati-Charani P., Mohammadi-Rovshandeh J., Hashemi S.J., Kazemi-Najafi, S. (2006) Influence of dimethyl formamide pulping of bagasse on pulp properties. *Bioresource Technology* 97 (18), pp 2435-2442
69. Hassler T. (2009) Improving Productivity and Quality by Controlling Organic, Inorganic and Microbiological Deposits. Chapter 2. In: I. Thorn, I., and C.O. Au (Eds). *Applications of Wet-End Paper Chemistry*, © Springer Science + Business Media B.V., pp 7-37
70. Pakkala K.A., Eurola M., Varhimo A. (1999) Effect of genotype and growing conditions on fibre and mineral composition of reed canar grass (*Phalaris arundinacea* L.). In: Mela, T., Topi-Hulmi, M., Pithan, K (Eds). *Alternative Crops for Sustainable Agriculture*. COST814 Workshop, Turku, Finland
71. Alfaro A., López F., Pérez A., García J.C., Rodríguez A. (2010) Integral valorization of tagasaste (*Chamaecytisus proliferus*) under hydrothermal and pulp processing. *Bioresource Technology* 101 (19), pp 7635-7640
72. Zeinaly F., Shakhes J., Firozabadi M.D., Shakeri A. (2009) Hydrogen peroxide bleaching of CMP pulp using magnesium hydroxide. *BioResources* 4 (4), pp 1409-1416
73. Bouiri B., Amrani M. (2010) Elemental chlorine – free bleaching halfa pulp. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 16 (4), pp 587-592
74. Fillat U., Roncero M.B. (2009) Effect of process parameters in laccase-mediator system delignification of flax pulp. Part I. Pulp properties. *Chemical Engineering Journal* 152 (2-3), pp 322-329
75. Hedjazi S., Kordsachia O., Patt R., Jahan A.J., Tschirner U. (2009) Alkaline sulfite-antraquinone (AS/AQ) pulping of wheat straw and totally chlorine free (TCF) bleaching of pulps. *Industrial Crops and Products* 29 (1), pp 27-36
76. Zhang H., He Z., Ni Y. (2011) Improvement of high-yield pulp properties by using a small amount of bleached wheat straw pulp. *Bioresource Technology* 102 (3), pp 2829-2833

77. Jiménez L., Angulo V., Rodríguez A., Sánchez R., Ferrer A. (2009) Pulp and paper from vine shoot: neutral fuzzy modeling of ethylene glycol pulping. *Bioresource Technology* 100 (2), pp 756-762
78. Jiménez L., Pérez A., De la Torre M.J., Moral A., Serrano L. (2007) Characterization of vine shoots, cotton stalks, *Leucaena leucocephala* and *Chamaecytisus proliferus*, and their ethylenglycol pulps. *Bioresource Technology* 98 (18), pp 3487-3490
79. González M., Cantón L., Rodríguez A., Labidi J. (2008) Effect of organosolv and soda pulping on the metals content of non-woody plants. *Bioresource Technology* 99 (14), pp 6621-6625
80. Caparrós S., Arriza J., López F., Nacimiento J.F., Garrote G., Jiménez L. (2008) Hydrothermal treatment and ethanol pulping of sunflower stalks. *Bioresource Technology* 99 (5), pp 1368-1372
81. Sahin H.T., Young R.A. (2008) Auto-catalyzed acetic-acid pulping of jute. *Industrial Crops and Products* 28 (1), pp 24-28
82. Dutt D., Upadhyayan J.S., Tyagi C.H. (2010) Studies on *Hibiscus cannabinus*, *Hibiscus sabdariffa* and *Cannabis sativa* pulp to be a substitute for softwood pulp. Part 1: AS-AQ delignification process. *BioResources* 5 (4), pp 2123-2136
83. Ligeró P., Vega A., Villaverde J.J. (2010) Delignification of *Miscanthus x giganteus* by the Milox process. *Bioresource Technology* 101 (9), pp 3188-3193
84. Villaverde J.J., Ligeró P., De Vega A. (2009) Bleaching *Miscanthus x giganteus* Acetosolv pulps with hydrogen peroxide/acetic acid. Part 1: Behavior in aqueous alkaline media. *Bioresource Technology* 100 (20), pp 4731-4735
85. Abrantes S., Amaral E., Costa A.P., Shatalov A.A., Duarte A.P. (2007) Hydrogen peroxide bleaching of *Arundo donax* L. kraft-anthraquinone pulp — Effect of a chelating stage. *Industrial Crops and Products* 25 (3), pp 288-293
86. Shatalov A.A., Pereira H. (2008) *Arundo donax* L. reed: New perspectives for pulping and bleaching. 5. Ozone-based TCF bleaching of organosolv pulps. *Bioresource Technology* 99, pp 472-78
87. Ververis C., Georghiou K., Christodoulakis N., Santas P., Santas R. (2004) Fiber dimensions, lignin and cellulose content of various plant materials and their sustainability for paper production. *Industrial Crops and Products* 19 (3), pp 245-254
88. Rousu P., Rousu P., Anttila J. (2002) Sustainable pulp production from agriculture waste. *Resources, Conservation and Recycling* 35 (1-2), pp 85-103
89. Pande H. (1998) Fibras no leñosas, suministro mundial de fibras. Unasylva-El suministro mundial de fibras. *Revista internacional de silvicultura e industrias forestales*, FAO <http://www.fao.org/docrep/w7990s/w7990s00.htm>
90. Surmiński J. (2000) Morforologia surowców i mas włóknistych. Wydawnictwo Uniwersytetu Przyrodniczego w Poznaniu, Poland
91. Jiménez L., Ferrer J.L. (2005) Caracterización química de las materias primas. En: Jiménez y col.: *Fabricación de pastas celulósicas para papel a partir de materias primas alternativas a las convencionales*, Écija, pp 48-70
92. Alonso L. (1976) *Análisis Químico de diferentes especies forestales*. INIA, Ministerio de Agricultura, Madrid
93. Marchlewska-Szrajewska J., Hawel J., Jamer B., Sender-Łapińska J., Mikulska E. (1955) *Poradnik Papiernika, Praca zbiorowa*. Wydawnictwo Przemysłu Lekkiego i Spożywczego, Wydanie I, Warszawa, pp 7-48
94. García-Hortal J.A. (2007) *Fibras Papeleras*. Ediciones UPC (Universitat Politècnica de Catalunya), Terrassa (Spain).

95. Fengel D., Wegener G. (1984) Wood chemistry, ultrastructure and reactions. Walter de Gruyter. Berlin/New York, pp 2-220
96. Silva R.A., González A.E., Villar C. (2000) Aplicación de hongos lignolíticos al blanqueo de pastas al sulfato. Congreso Iberoamericano de Investigación en Celulosa y Papel, CIADICYP.
97. FAO (2009) Año Internacional de las Fibras Naturales <http://www.naturalfibres2009.org/es/index.html>
98. FAO (2010) Jute, Kenaf, Sisal, Abaca, Coir and Allied Fibres Statistics, Food and Agriculture Organization of the United Nations
99. FAO (2005) Jute, Kenaf, Sisal, Abaca, Coir and Allied Fibres Statistics, December 2005, Food and Agriculture Organization of the United Nations
100. Heyse W.T. (1973) Cleaning, Cooking, Washing and Screening Abaca and other Musa Species for papermaking. TAPPI-CA-Ren, 52, Atlanta, pp 52
101. Mita A., Kashiwabnara S., Pono R.Q. (1988) Preparation of hydrogen peroxide alkaline pulp (PAP) from abaca. Pulping Conference. TAPPI Press, Atlanta
102. McLaughlin S.P., Schuck S.M. (1991) Fiber properties of several species of agavaceae from the Southwestern United States and Northern Mexico, Economic Botany 45 (4), pp 480-486
103. Mancosky D.G., Lucia L.A., Fu S.Y., Turner M. (2004) Novel hardwood pulp and agrofiber composites. Cellulose Chemistry and Technology 39, pp 231-233
104. Itoh K., Uegaki Y., Okazaki K., Tachibana S. (1998) Treatment of abaca and kenaf pulps with pectinases. Proceedings International Conference Biotechnology Pulp and Paper Industry 3, pp 171-174
105. Ye D.Y., Barba C., Farriol X. (2006) Preparation and characterization of carboxymethylcelluloses and methylcelluloses from abaca, flax, hemp, jute and sisal pulps. New Technologies in Non-Wood Fiber Pulping and Papermaking. 5th International Non-Wood Fiber Pulping and Papermaking Conference
106. Vilaseca F., Valadez-Gonzalez A., Herrera-Franco P.J., Pélach M.A., López J.P., Mutjé P. (2010) Biocomposites from abaca strands and polypropylene. Part I: Evaluation of the tensile properties, Bioresource Technology 101 (1), pp 387-395
107. Junta de Andalucía (2008) Situación de la biomasa en Andalucía. Agencia Andaluz de la Energía, Consejería de Innovación, Ciencia y Empresa
108. European Comission (2002) Potencial y aprovechamiento energético de la biomasa del olivar en Andalucía, Sociedad para el Desarrollo Energético de Andalucía
109. Jiménez L., Pérez A. (2005) Operaciones implicadas en la fabricación de papel. En: Jiménez y col.: Fabricación de pastas celulósicas para papel a partir de materias primas alternativas a las convencionales, Écija, pp 1-20
110. Jiménez L., Sánchez I. (1989) Almacenamiento de residuos agrícolas. Afinidad, 46 (422), pp 303-307
111. Jiménez L., Serrano L., Rodríguez A., Sánchez R. (2009) Soda- antraquinone pulping of oil empty fruit bunches and beating of the resulting pulp. Bioresource Technology 100 (3), pp 1262-1267
112. Villar J., Jiménez L. (2005) Pasteado mecánico. En: Jiménez y otros: Fabricación de pastas celulósicas para papel a partir de materias primas alternativas a las convencionales, Écija, pp 124-149
113. Auhorn W.J., Niemela K. (2006) Process chemicals for the production of chemical pulp. Wochenblatt fur Papierfabrikationen. 134 (22), pp 1302

114. Pérez I., De la Torre M.J., Jiménez, L. (2005) Pasteado kraft y "al sulfito" En: Jiménez y otros: Fabricación de pastas celulósicas para papel a partir de materias primas alternativas a las convencionales, Écija, pp 174-203
115. De la Torre M.J., Guitérrez J.C., Jiménez L. (2005) Pasteado "a la sosa". En Jiménez y otros: Fabricación de pastas celulósicas para papel a partir de materias primas alternativas a las convencionales, Écija, pp 150-173
116. Biava H., Signorella S. (2010) Peroxidase activity of dimanganese(III) complexes with the $[\text{Mn}_2(\mu\text{-OAc})(\mu\text{-OR})_2]^{3+}$ core. *Polyhedron* 29 (3), pp 1001-1006
117. Jiménez L., Angulo V., Ramos E., De la Torre M.J., Ferrer J.L. (2006) Comparison of various pulping processes for producing pulp from vine shoots. *Industrial Crops and Products* 23 (2), pp 122-130
118. Latibari A.J., Hedjazi S., Patt R., Kordsachia O., Tschirner U. (2006) Totally chlorine free (TCF) bleaching of wheat straw soda-anthraquinone pulp. *Cellulose Chemistry and Technology* 40 (6), pp 413-420
119. Fatehi P., Ates S., Ni Y., (2009) Fungal pretreatment of wheat straw and its effect on the soda AQ pulps. *Nordic Pulp and Paper Resource Journal* 24 (2), pp 219-224
120. López F., Eugenio M.E., Díaz M.J., Nacimiento J.A., García M.M., Jiménez L. (2005). Soda pulping of sunflower stalks. Influence of process variables on the resulting pulp. *Journal Industrial Engineering Chemistry* 11 (3), pp. 387-394
121. Lei Y., Liu S., Li J., Sun R. (2010) Effect of hot-water extraction on alkaline pulping of bagasse. *Biotechnology Advances* 28 (5), pp 609-612
122. Marín F., Sánchez J.L., Arauzo J., Fuertes R., Gonzalo A. (2009) Semichemical pulping of *Miscanthus giganteus*. Effect of pulping conditions on some pulp and paper properties. *Bioresource Technology* 100 (17), pp 3933-3940
123. Gonzáles Alriols M., Tejado A., Blanco M., Mondragon I., Labidi J. (2009) Agricultural pal oil tree residues as a raw material for cellulose, lignin and hemicelluloses production by ethylen glicol pulping process. *Chemical Engineering Journal* 148 (1), pp 106-114
124. López F., Alfaro A., Jiménez L., Rodríguez A. (2006) Los alcoholes como disolventes orgánicos para la obtención de pastas celulósicas. *Afinidad* 63 (523), pp 174-182
125. Zhao X. Cheng K. Liu D. (2009) Organosolv pretreatment of lignocellulosic biomass for enzymatic hydrolysis. Mini-review. *Applied Microbiology Biotechnology* 82 (5), pp 815–827
126. Muurinen E. (2000) Organosolv pulping — a review and distillation study related to peroxyacid pulping. Department of Process Engineering, University of Oulu, FIN-90014 University of Oulu, Finland. Available online: <http://herkules.oulu.fi/isbn9514256611/isbn9514256611.pdf>
127. Zhao X.B., Wang L., Liu D.H. (2007) Effect of several factors on peracetic acid pretreatment of sugarcane bagasse for enzymatic hydrolysis. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 82 (12), pp 1115–1121
128. Rodríguez A., Serrano L., Moral A., Pérez A., Jiménez L., (2008) Use of high-boiling point organic solvents for pulping oil palm empty fruit bunches. *Bioresource Technology* 99 (6), pp 1743-1749
129. Shatalov A.A., Pereira H. (2005) *Arundo donax* L. reed: new perspectives for pulping and bleaching. Part 4. Peroxide bleaching of organosolv pulps *Bioresource Technology* 96 (8), pp 865-872
130. Jiménez L., Pérez I., López F., Ariza J., Rodríguez A. (2002) Ethanol – Acetone pulping of wheat straw. Influence of the cooking and the beating of the pulps on the properties of the resulting paper sheets. *Bioresource Technology* 83 (2), pp. 139-143

131. Rezayati-Charani P., Mohammadi-Rovshandeh J., Hashemi S.J., Kazemi-Najafi S. (2006) Influence of dimethyl formamide pulping of bagasse on pulp properties. *Bioresource Technology* 97 (18), pp 2435-2442
132. Weissermel K., Arpe H.-J. (2003) *Industrial Organic Chemistry*. 4th Revised Edition, Wiley-VCH. Verlag GmbH & Co. KGaA Weinheim, pp 187
133. Walls A.F.A. (1978) Wood pulping with mono-, di-, y triethanolamine. *Appita Journal* 31 (6), pp 443-448
134. Claus I., Kordsachia O., Schröder N., Karstens T. (2004) Monoethanolamine pulping of beech and spruce wood for production of dissolving pulp. *Holzforschung* 54 (69), pp 573-580
135. Rodríguez A., Serrano L., Moral A., Jiménez L. (2008) Pulping of rice straw with high-boiling point organosolv solvents. *Biochemical Engineering Journal* 42 (3), pp 243-247
136. Jiménez L., Angulo V., Caparrós S., Ariza J. (2007) Comparison of polynomial and neural fuzzy models as applied to the ethanolamine pulping of vine shoots. *Bioresource Technology* 98 (18), pp 3440-3448
137. Baker C.F. (2000) Types of refiner. *Refining technology*. Pira International Ltd. Reino Unido
138. Torres A.L. (2005) Procesos de preparación de las pastas en la fábrica de papel: desintegración, refino y depuración. En: *Introducción a la historia papelerá. Iniciación al conocimiento del papel*. Servicio de Publicaciones de la ETSII. Terrassa. Barcelona
139. Page D.H. (1989) The beating of chemical pulps – the action and the effects. *Transactions of the 9th Fundamental Research Symposium held at Cambridge, England*. Mechanical Engineering Publications Limited, London. Vol 1, pp 1-37
140. Bhardwaj N.K., Duong T.D., Nguyen K.L. (2004) Pulp charge determination by different methods: Effect of beating/refining. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical Engineering Aspects* 236 (1-3), pp 39-44
141. Cadena E.M., Chriac A.I., Pastor F.I.J., Díaz P., Vidal T., Torres A.L. (2010) Use of cellulases and recombinant cellulose binding domains for refining TCF kraft pulp. *Biotechnology Progress* 26 (4), pp 960-967
142. Bhadrwaj N.K., Hoang V., Nguyen K.L. (2007) Effect of refining on pulp surface charge accessible to polydadmec and FTIR characteristic bands of high yield kraft fibres. *Short Communication*. *Bioresource Technology* 98 (4), pp 962-966
143. Fardim P., Duran N. (2003) Modification of fibre surface during pulping and refining as analysed by SEM, XPS and ToF-SIMS. *Colloids and Surface A: Physicochemical and Engineering Aspects* 223 (1-3), pp 263-276
144. De la Torre M.J., Gutiérrez J.C., Jiménez L. (2007) Refinado de pastas celulósicas de residuos agrícolas. *Ingeniería Química* 452, pp 146-160
145. De la Torre M.J., Gutiérrez J.C., Jiménez L. (2005) Refinado de pastas de materias primas alternativas. En: *Jiménez y col.: Fabricación de pastas celulósicas para papel a partir de materias primas alternativas a las convencionales*, Écija, pp 421-447
146. Abrantes S., Maria E., Costa A.P., Shatalov A.A., Duarte A.P. (2007) Evaluation of giant reed as a raw-material for paper production. *APPITA Journal* 60 (5), pp 410-415
147. Smook G.A. (2002) *Handbook for Pulp & Paper Technologists*. Angus Wilde Publications, Vancouver
148. Bhardwaj N.K., Hoang V., Nguyen K.L. (2007) A comparative study of the effect of refining on physical and electrokinetic properties of various cellulosic pulp. *Bioresource Technology* 98 (8), pp 1647-1654

149. García O., Torres A.L., Colom J.F., Pastor F.I.J., Díaz P., Vidal T. (2002) Effect of cellulase-assisted refining on the properties of dried and never-dried eucalyptus pulp. *Cellulose* 9 (2), pp 115-125
150. Backman L., Gellerstedt G. (1993) Reactions of kraft pulp with alkaline hydrogen peroxide. En: *Proceedings of the 7th International Symposium Wood and Pulping Chemistry*. Vol.1, pp 223
151. Banavath H.N., Bhardwaj N.K., Ray A.K. (2011) A comparative study of the effect of refining on charge of various pulps. *Bioresource Technology* 102 (6), pp 4544-4551
152. Bajpai P., Mishra S.R., Mishra O.P., Kumar S., Bajpai P.K. (2006) Use of enzymes for reduction in refining energy - laboratory studies. *TAPPI Journal* 5 (11), pp 25-32
153. Bhardwaj N.K., Bajpai P., Bajpai P.K. (1996) Use of enzymes in modification of fibres for improved beatability. *Journal of Biotechnology* 51 (1), pp 21-26
154. Gil N., Gil C., Amaral M.A., Costa A.P., Duarte A.P. (2009) Use of enzymes to improve the refining of a bleached *Eucalyptus globulus* kraft pulp. *Biochemical Engineering Journal* 46 (2), pp 89-95
155. Pere J., Siika-aho M., Vikari L. (2000) Biomechanical pulping with enzymes: response of coarse mechanical pulp to enzymatic modification and secondary refining. *TAPPI Journal* 83 (5), pp 85-85
156. Mohlin U.B., Pettersson B. (2002) Improved papermaking by cellulase treatment before refining. *Biotechnology in the Pulp and Paper Industry: 8th ICBPPI*, 21, pp 291-299
157. Wong K.K.Y., Kibblewhite R.P., Signal F.A. (1999) Effect of xylanase and dosage on the refining properties of unbleached softwood kraft pulp. *Journal of Wood and Chemical Technology* 19 (3), pp 205-212
158. Cadena E.M., Vidal T., Torres A.L. (2010) Influence of the hexenuronic acid content on refining and ageing in eucalyptus TCF pulp. *Bioresource Technology* 101 (10), pp 3554-3560
159. Jiménez L., López F. (1993) Characterization of paper sheets from agricultural residues. *Wood Science and Technology* 27 (6), pp 468-474
160. Jiménez L., López F., Martínez C. (1993) Paper from sorghum stalks. *Holzforschung* 47 (6), pp 529-533
161. Jiménez L., García J.C., Pérez I., Ariza A., López F. (2001) Acetone pulping of wheat straw. Influence of the cooking and beating conditions on the resulting paper sheets. *Industrial and Engineering Chemistry Research* 40 (26), pp 6201-6206
162. Jiménez L., Pérez I., García J.C., López F., Ariza, J. (2004) The influence of the ethanol pulping of wheat straw and of the beating of pulp on the resulting paper sheets. *Wood Science and Technology* 38 (2), pp 127-137
163. Wanrosli W.D., Zainuddin Z., Roslan S. (2005) Upgrading of recycled paper with oil palm fiber soda pulp. *Industrial Crops and Products* 21 (3), pp 325-329
164. Colom J.F., Vidal T., García J.A. (1984) Blanqueo de pastas en la industria papelera. *Publicaciones de la Universidad Politécnica de Catalunya*. E.T.S.I.I., Terrasa, Barcelona
165. Loras V. (1990) Blanqueo. En: *pulpa y Papel*. Vol.1. Noriega-Limusa, México
166. Dence C.W. (1996) Chemistry of mechanical pulp bleaching. In: .Dence C.W. and Reeve D.W. (Eds) *Pulp bleaching - Principles and practice*. TAPPI Press, Atlanta, pp 349-361
167. El-Sakhavy M. (2005) Effect of bleaching sequence on paper aging. *Polymer Degradation and Stability* 87 (3), pp 419-423
168. Ramos E, González F., Jiménez L. (2005) Blanqueo ECF. Uso del dióxido de cloro. En: Jiménez y col.: *Fabricación de pastas celulósicas para papel a partir de materias primas alternativas a las convencionales*, Écija, pp 204-228
169. Bajpai P. (2005) *Environmentally Benign Bleaching. Approaches for Pulp Bleaching*, pp. 277

170. Bjorklund M., Germgard U., Basta J. (2005) Effect of cooking conditions on ECF bleaching and brightness reversion of birch kraft pulps. *TAPPI Journal* 4 (7), pp 16-22
171. UNEP (2006) Revised edited draft guidelines on best available techniques and guidance on best environmental practices relevant to Article 5 and Annex C of the Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants. United Nations Environment Programme. Expert Group on Best Available Techniques and Best Environmental Practices Second Meeting Geneva, Switzerland
172. Vourinen T., Fagerström P., Buchert J., Tenkanen M., Teleman A. (1999) Selective hydrolysis of hexenuronic acid groups and its application in ECF and TCF bleaching of kraft pulps. *Journal of Pulp and Paper Science* 25 (5), pp 155-162
173. Shatalov A.A., Pereira H. (2009) Impact of hexenuronic acids on xylanase – aided bio-bleaching of chemical pulps. *Bioresource Technology* 100 (12), pp 3069-3075
174. Shatalov A.A., Pereira H. (2009) Polyoxometalate catalyzed ozonation of chemical pulps in organic solvent media. *Chemical Engineering Journal* 155 (1-2), pp 380–387
175. Morozova O.V., Shumakov G.P., Shleev S.V., Yeroplov Y.I. (2007) Laccase-Mediator Systems and their application: A Review. *Applied Biochemistry and Microbiology* 43 (5), pp 523-535
176. Sigollot C., Camarero S., Vidal T., Record E., Asther M., Pérez-Boada M., Martínez M.J., Sigoillot J.C., Asther M., Colom J.F., Martínez A.T. (2005) Comparision of different fungal enzymes for bleaching high-quality paper pulps. *Journal of Biotechnology* 115 (4), pp 333-343
177. Fillat U., Roncero B.M., Bassa A., Sacón V.M. (2010) An approach to industrial application. Influence of black liquor and pH on xylanase efficiency in bleaching of eucalyptus pulp. *Industrial and Engineering Chemistry Research* 49 (22), pp 11200-11205
178. Suchy M., Argyropoulos D.S. (2002) Catalysis and activation of oxygen and peroxide delignification of chemical pulps: a review. *TAPPI Journal* 1 (2), pp 9-9
179. Sun R.C., Fang J.M., Tomkinson J. (2000) Delignification of rye straw using hydrogen peroxide. *Industrial Crops and Products* 12 (2), pp 71-83
180. Ginting Y.A., Abbot J. (1993) Testing of equilibrium kinetics models for peroxide bleaching of *Pinus-radiata* TMP. *Journal of Pulp and Paper Science* 19 (4), pp 143-151
181. Ramos E., Calatrava S.F., Jiménez L. (2005) Blanqueo TCF. Uso del peróxido de hidrógeno. En: En Jiménez y col.: Fabricación de pastas celulósicas para papel a partir de materias primas alternativas a las convencionales, Écija, pp 351-378
182. Funazukuri T., Takahashi H., Miyayima K., Wakao N. (1995) Kraft pulp bleaching with hydrogen-peroxide in a batch reactor. *Kagaku Kogaku Ronbunshu* 21 (5), pp 866-870
183. Ni Y., Dixon C., Ooi T. (1997) Kinetics of hydrogen-peroxide bleaching of Alcell (R) derived pulp. *Canadian Journal of Chemical Engineering* 75 (1), pp 48-52
184. Mao C., Ni Y., (2008) Effect of Metal Ion Contamination in the Process Water on the Brightness of Peroxide - and Hydrosulphite - Bleached Mechanical Pulps. *Journal of Pulp and Paper Science* 34 (2), pp 129-33
185. Gierer J., Jansbo K., Reitberger T. (1993) Formation of hydroxyl radicals from hydrogen-peroxide and their effect on bleaching of mechanical pulps. *Journal of Wood Chemistry and Technology* 13 (4), pp 561-81
186. Bouchard J., Nuget H.M., Berry R.M. (1995) A comparison between acid treatment and chelation prior hydrogen-peroxide bleaching of kraft pulps. *Journal of Pulp and Paper Science* 21 (6), pp. 203-208
187. Roncero M.B., Torres A.L., Colom J.F., Vidal T. (2003) TCF bleaching of wheat straw pulp using ozone and xylanase. Part A: Paper quality assessment. *Bioresource Technology* 87 (3), pp 305-314

188. Eugenio M.E., Santos S.M., Carbajo J.M., Martín J.A., Martín-Sampedro R., Gonzalez A.E., Villar J.C. (2010) Kraft pulp biobleaching using an extracellular enzymatic fluid produced by *Pycnoporus sanguineus*. *Bioresource Technology* 101 (6), pp 1866-1870
189. Kujala M., Sillanpää M., Rämö J. (2004) A method to leach manganese and some other metal cations from pulp matrix to aqueous phase for the subsequent ICP-AES analysis: a potential tool for controlling the metal profile in a pulp bleaching process. *Journal of Cleaner Production* 12 (7), pp 707-712
190. Granholm K., Su P.P., Harju L., Ivaska A. (2009) Study on desorption of Mn, Fe, and Mg from TMP and evaluation of the complexing strength of different chelating agents using side reaction coefficients 10th European Workshop on Lignocellulosics and Pulp, Stockholm, Sweden, *Holzforschung* 63 (6), pp 785-790
191. Loureiro P.E.G., Domingues E.F., Evtuguin D.V., Graca M., Carvalho V.S. (2010) ECF bleaching with final hydrogen peroxide stage: Impact on the chemical composition of *Eucalyptus globules* kraft pulps. *BioResource* 5 (4), pp 2567-2580
192. Carvalho M.G.V.S., Carvalho N.M.V., Loureiro P.E.G. (2008) Performance of final hydrogen peroxide stage in the ECF bleaching of *Eucalipt D₀EopD₁* kraft pulps. *TAPPI Journal* 7 (8), pp 8-13
193. Seco I., Pascoal Neto C., Silvestre A.J.D. (2008) Strategies to reduce brightness reversion of industrial ECF bleached *Eucalyptus globulus* kraft pulps. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 83 (3), pp 218-226
194. Wójciak A., Kasprzyk H., Sikorska E., Khmelinskii I., Krawczyk A., Oliveira A.S., Ferreira L.F.V., Sikorski M. (2010) Changes in chromophoric composition of high-yield mechanical pulps due to hydrogen peroxide under acidic and alkaline conditions. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 215 (2-3), pp 157-163
195. Lapierre L., Berry R., Bouchard J. (2003) The effect of magnesium ions and chelants on peroxide bleaching. *Holzforschung* 57 (6), pp 627-633
196. Bianchi M.L., Crisol R., Schuchardt U. (1999) Bleaching of commercial pulps with hydrogen peroxide catalyzed by heteropolyacids. *Bioresource Technology* 68 (1), pp 17-21
197. Patt R., Mielisch H.J., Odermatt J., Wieghardt K., Weyhermuller T. (2001) Method for the delignification of fibrous material and use of catalyst. US Patent 2001-0025695 A1
198. Chen C.L., Capanema E.A., Gracz H.S. (2003) Reaction mechanisms in delignification of pine kraft-AQ pulp with hydrogen peroxide using Mn(IV)-Me4DTNE as catalyst. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 51 (7), pp 1932-1941
199. Khristova P., Tomkinson J., Valchev I., Dimitrov G., Lloyd Jones G. (2002) Totally chlorine-free bleaching of flax pulp. *Bioresource Technology* 85 (1), pp 79-85
200. Khristova P., Tomkinson J., Lloyd Jones G. (2003) Multistage peroxide bleaching of French hemp *Industrial Crops and Products* 18 (2), pp 101-110
201. Zhao Q., Pu J.W., Mao S.L., Qi G.B. (2010) Process optimization of tetra acetyl ethylene diamine activated hydrogen peroxide bleaching of *Populus nigra* CTMP. *BioResource* 5 (1), pp 276-290
202. Suess H.U., Schmidt K., Del Grosso M. (2004) Options to improve TCF-bleaching of sulfite pulp. *Appita Journal* 57 (5), pp 361-366
203. Rahmawati N., Ohashi Y., Honda Y., Kuwahara M., Fackler K., Messner K., Watanabe T. (2005) Pulp bleaching by hydrogen peroxide activated with copper 2,2'-dipyridylamine and 4-aminopyridine complexes. *Chemical Engineering Journal* 112 (1-3), pp 167-171
204. Collinson S.R., Thielemans W. (2010) The catalytic oxidation of biomass to new materials focusing on starch, cellulose and lignin. *Coordination Chemistry Reviews* 254 (15-16), pp 1854-1870

205. Crestini C., Pro P., Neri V., Saladino R. (2005) Methyltrioxorhenium: a new catalyst for the activation of hydrogen peroxide to the oxidation of lignin and lignin model compounds. *Bioorganic and Medicinal Chemistry* 13 (7), pp 2569-2578
206. Shatalov A.A., Pereira H. (2005) *Arundo donax* L. reed: new perspective for pulping and bleaching. Part 4: Peroxide bleaching of organosolv pulps. *Bioresource Technology* 96 (8), pp 865-872
207. Lindholm C.A. (1993) Alkaline extraction of ozone bleached pulp. Part 4: Comparison of E, (Eb), (Eo), (Ep) and (Eop) treatment. *Journal of Pulp and Paper Science* 19 (3), pp 108-113
208. Kappel J., Neubauer G., Petschauer F. (1991) High-consistency peroxide bleaching for chemical pulps. En: 77th CPPA Annual Meeting Preprints. Technical Section, CPPA, Montreal, pp A333
209. Dietz T., Hopf B., Schmidt K., Suss H.U. (2009) Aspects of optimization of mechanical pulp bleaching with hydrogen peroxide. *Appita Journal* 62 (5), pp 335-338
210. Area M.C., Felissia F.E. (2005) Chelating agents management to obtain TCF bleached *Eucalyptus grandis* kraft pulps. *Appita Journal* 58 (2), pp 143-148
211. Ashori A., Harun J., Yusoff M.N.M., Rosh W.D.W., Dahlan K.Z.M. (2006) TCF bleaching of kenaf (*Hibiscus cannabinus*) pulp for papermaking applications. *Journal of Tropical Forest Science* 16 (4), pp 463-471
212. Khristova P., Kordsachia O., Patt R., Karar I., Khider T. (2006) Environmentally friendly pulping and bleaching of bagasse. *Industrial Crops and Products* 23 (2), pp 131-139
213. Hedjazi S., Kordsachia O., Patt R., (2009) MEA/water/AQ-pulping of wheat straw. *Holzforschung* 63 (5), pp 505-512
214. Aracri E., Colom J.F., Vidal T. (2009) Application of laccase-natural mediator systems to sisal pulp: An effective approach to biobleaching or functionalizing pulp fibres? *Bioresource Technology* 100 (23), pp 5911-5916
215. Vu M.T.H., Alén R., Pakkanen H. (2006) ECF bleaching of bamboo kraft pulp. *Paperi Ja Puu: Paper and Timber* 88 (2), pp 106-114
216. Wu C.J., Chen K.F., Mo L.H., Li J., Yang R.D., Chen Q.F. (2006) Mixed bleaching of hydrogen peroxide and sodium perborate of pulp from hemp. *New Technologies in Non-Wood Fiber Pulping and Papermaking. 5th International Non-Wood Fiber Pulping and Papermaking Conference* (Eds) Huaiyu Z., Fangeng C., Shiyu F., pp 233-237
217. De la Macorra C., Brizard A., Rincón P., Sánchez R.N. (2004) Estudio cinético de la descomposición del peróxido de hidrógeno en condiciones de extrema alcalinidad. *Tecnologi@ y Desarrollo, Revista de Ciencia, Tecnología y Medio Ambiente. Volumen II. Universidad Alfonso X El Sabio*. http://www.uax.es/publicaciones/archivos/TECTIN04_005.pdf
218. Mustajoki S., Leponiemi A., Dahl O. (2010) Alkaline peroxide bleaching of hot water treated wheat straw. *BioResource* 5 (2), pp 808-826
219. Hage R., Lienke A. (2006) Bleach and oxidation catalysis by manganese-1,4,7-triazacyclononane complexes and hydrogen peroxide. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 251 (1-2), pp 150-158
220. Taube F., Shchukarev A., Li J.B., Gellerstedt G., Agnemo R. (2008) Peroxomolybdate catalysts in pulp hydrogen peroxide bleaching: Improvement in hexeneuronic acid removal and delignification. *TAPPI Journal* 7 (3), pp 8-14
221. Valls C., Gallardo O., Vidal T., Pastor F.I., Díaz P., Roncero B.M. (2010) New xylanases to obtain modified eucalypt fibres with high-cellulose content. *Bioresource Technology* 101 (19), pp 7439-7445
223. Valls C., Roncero M.B. (2009) Using both xylanase and laccase enzymes for pulp bleaching. *Bioresource Technology* 100 (6), pp 2032-2039

224. Delagoutte T., Lachenal D., Ledon H. (1999) Delignification and bleaching with peracids. Part 1: Comparison with hydrogen peroxide. *Paperi ja Puu: Paper and Timber* 81 (7), pp 506-510
225. Brasileiro L.B., Colodette J.L., Pilo-Veloso D. (2001) The use of peracids in delignification and cellulose pulp bleaching. *Quimica Nova* 24 (6), pp 819-829
226. Kham L., Le Bigot Y., Delmas M., Avignon G. (2005) Delignification of wheat straw using a mixture of carboxylic acid and peroxyacids. *Industrial Crops and Products* 21 (1), pp 9-15
227. Ligeró, P., Villaverde J.J., Vega A., Bao M. (2008) Pulping cardoon (*Cynara cardunculus*) with peroxyformic acid (MILOX) in one single stage. *Bioresource Technology* 99 (13), pp 5687-5693
228. Zhu T., Kadla J.F., Chang H., Jameel H. (2003) Reactions of lignin with peroxyphosphoric acid: the degradation of lignin model compounds. *Holzforschung* 57 (1), pp 44-51
229. Shen K.Z., Fang G.G., Chu F.X. (2008) TAED-activated peroxides bleaching of a Chinese fir CTMP. 2nd International Papermaking and Environment Conference. *Proceeding, Books A and B*, pp 424-427
230. García Gómez C., Poveda P., Villar J.C. (2000) Blanqueo de pasta de alto rendimiento de "E. Globulus" con compuestos oxidantes. Congreso Iberoamericano de Investigación en Celulosa y Papel CIADICYP
231. Jahan M.S., Lee Z.Z., Jin Y. (2005) Organic acid pulping of rice straw. Part II: Bleaching and beating. *Cellulose Chemistry and Technology* 39 (1/2), pp 85-94
232. Liebergott N (1996) Peracid delignification and bleaching of chemical pulp. Part 2: Oxidation. *Pulp & Paper Canada* 97 (3), pp 73-76
233. Poppius-Levlin K., Jääskeläinen A.S., Seisto A., Fuhrmann A. (2000) Peracids in kraft pulp bleaching: past present and future. *Journal of American Chemical Society* 24, pp 471-489
234. Thomasfolk H., Myhrman L.-E., Strandell B. (1996) Mill experience with hydrogen peroxide (PO) and peracetic acid (PAA). En: *Non-Chlorine Bleaching Conference*, Orlando, pp 13-3
235. Jablonsky M., Vrska M., Suty S., Szeiffova G. (2005) Ozone bleaching of kraft pulp of beech in the presence of peracetic acid as cellulose protector. *Wood Research* 50 (4), pp 51-60
236. Liebergott N. (1996) Peracid delignification and bleaching of chemical pulps. Part I: Delignification, *Pulp and Paper Canada* 97 (2), pp 45-50
237. Eugenio M.E., Jiménez L. (2005) Blanqueo TCF. Uso de peroxiácidos y peróxidos. En: *En Jiménez y otros: Fabricación de pastas celulósicas para papel a partir de materias primas alternativas a las convencionales*, Écija, pp 204-28
238. Bailey C.W., Dence C.W. (1966) Peroxyacetic Acid Bleaching of Chemical Pulps. *TAPPI Journal* 49 (1), pp 9-15
239. Yuan Z., Ni Y., Van Heiningen A.R.P. (1998) A kinetic model for peracetic acid brightening of an ozone delignified softwood kraft pulp. *Journal of Chemical Wood Technology* 18 (1), pp 83-105
240. Chang H.M. (1995) Peracids as a bleaching agent. Basics. En: *Proceedings Emerging Pulping and Bleaching Technology. Workshop*, Durham
241. Jääskeläinen A.-S., Poppius-Levlin K. (1999) Screening of process parameters affecting the kinetics of pine kraft pulp delignification with peroxyacetic acid. *Journal of Pulp and Paper Science* 25 (2), pp 37-41
242. Ni Y., D'Entremont M. (1997) Peroxyacetic acid oxidation of lignin model compound. En: *Proceedings International Symposium of Wood and Pulping Chemistry*, D6-1-D6-5
243. Barros D.P., Silva V.L., Hämäläinen H., Colodette J.L. (2010) Effect of last stage bleaching with peracetic acid on brightness development and properties of eucalyptus pulp. *BioResource* 5 (2), pp 881-898

244. Yuan Z., Ni Y., Van Heiningen A.R.P (1997) Kinetics of peracetic acid decomposition. Part I: Spontaneous decomposition at typical pulp bleaching conditions. *Canadian Journal of Chemical Engineering* 75 (1), pp 37-41
245. Hill R.T., Walsh P.B., Hollie J.A. (1992) Part 1: Peracetic acid – an effective alternative for chlorine compound free delignification of kraft pulp. *TAPPI Pulping Conference Proceedings*, pp 1219-1223
246. Zhao X., Cheng K., Hao J., Dehua L. (2008) Preparation of peracetic acid from hydrogen peroxide: Part II: Kinetics for spontaneous decomposition of peracetic acid in the liquid phase. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 284 (1-2), pp 58-68
247. Danielewicz D., Surma-Ślusarska B. (2006) Oxygen delignification of high-kappa number pine kraft pulp. *Fibres & Textil in Eastern Europe* 14 (2), pp 89–93
248. Dahl O., Niinimäki J., Tirri T., Jaaskelainen A.S., Kuopanportti H. (1996) Bleaching softwood kraft pulp: The role of certain common chemical elements in the peracetic acid stage. *Pulping Conference Books 1-2, TAPPI Proceedings, San Francisco*, pp 1061-1067
249. Yuan Z., D'Entremont M., Ni Y., VanHeiningen A.R.P., McKenzie J. (1997) The role of transition metal ions during peracetic acid bleaching of chemical pulps. *83rd Annual Meeting of the Technical-Section of the Canadian Pulp and Paper Association*, pp 213-220
250. Koubek E., Haggett M.L., Battaglia C.J., Ibne-Rasa K.M., Pyun H.Y., Edwards J.O. (1963) Kinetics and Mechanism of the Spontaneous Decompositions of Some Peroxoacids, Hydrogen Peroxide and *t*-Butyl Hydroperoxide. *Journal of American Chemical Society* 85 (15), pp 2263-2268
251. Zhang X.Z., Francis R.C., Dutton D.B., Hill R.T. (1998) The role of pH and Fe(III) in delignification with distilled peracetic acid. *En: TAPPI Pulping Conference Proceedings, Montreal*, pp 1561-1570
252. Amini B., Webster J. R. (1995) On-site peracids: Tools for bleaching strategies to meet the cluster rule and consideration on selecting among them. *TAPPI Journal* 78 (10), pp 121
253. Song J., Pan D., Chang H.M., Jameel H. (1993) Peroxymonosulfuric acid and mixed peracids solution as bleaching agents. *7Th ISWPC*, pp 34-43
254. Vourenvirta K., Panulla-Onto S., Fuhrmann A. (1998) Peracetic-acid in bleaching of softwood pulp. *TAPPI Pulp Bleaching Conference Proceedings*, pp 521-525
255. Basta J., Holtinger L., Hallstrom A-S., Lundgren P. (1994) Peroxo compounds in TCF bleaching. *TAPPI Pulping Conference Proceedings*. pp 953-956
256. Yin T.D., Jing Q., AlDajani W.W., Duncan S., Tschirner U., Schilling J., Kazlauskas R.J. (2011) Improved pretreatment of lignocellulosic biomass using enzymatically-generated peracetic acid. *Bioresource Technology* 102 (8), pp 5183-5192
257. Ricketts D.J. (1997) Role of peracids revisited for delignification, bleaching. *En: Partick, K.L. (Ed) Advance in Bleaching technology. Miller Freeman Books, CA*, pp 56
258. McKillop A., Sanderson W.R. (1995) Sodium perborate and sodium percarbonate cheap, safe and versatile oxidizing agents for organic synthesis, *Tetrahedron* 51, pp 6145-6166
259. Meshcherova N.A., Stromskii S.V., Chupka E.I. (1982) Bleaching softwood kraft pulp with perborates. *Khim. Drev.* 3, pp 36
260. Leduc C., Sain M.M., Daneault C., Lanouette R., Valade J.L. (1997) Peroxide-Activated Peroxido-Perborate with one to use and where to add it in the bleaching of mechanical pulp. *TAPPI Pulping Conference, CA*, pp 471-476
261. Varennes S., Daneault C., Parenteau M. (1996) Bleaching of thermomechanical pulp with sodium perborate. *TAPPI Journal* 79 (3), pp 245-250
262. Kang G.J., Malekian A., Ni Y.H. (2004) Formation of peracetic acid from hydrogen peroxide and pentaacetyl glucose to activate oxygen delignification. *TAPPI Journal* 3 (1), pp 19-22

-
263. Kirci H., Usta M., Gumuskaya E. (2003) A new environmentally friendly pulping and bleaching technology for poplar wood. *Cellulose Chemistry and Technology* 37 (3-4), pp 273-282
264. Cao S.L., Chen L.H., Huang L.L. (2008) OQPaP Bleaching of Bamboo EMCC Pulp, (Eds) Jin Y; Zhai H; Li Z Proceedings of International Conference on Pulping, Papermaking and Biotechnology ICPPB '08, vol. 2, pp 101-06
265. Sain M.M., Daneault C., Parenteau M. (1997) Bleach activation of thermomechanical pulp. *Canadian Journal of Chemical Engineering* 75 (1), pp 62-69
266. Gümüşkaya E., Pesman E., Kirci H., Ucar M.B. (2010) Influence of plum gum and sodium perborate addition on spruce kraft pulp properties during oxygen delignification. *Wood Science and Technology*. Available online at: www.springerlink.com
267. Hoang V., Bhardwaj N.K., Nguyen K.L. (2005) A FTIR method for determining the content of hexenuronic acid (HexA) and Kappa number of a high-yield kraft pulp. *Carbohydrate Polymers* 61 (1), pp 5-9
268. Jiang Z.H., Bouchard J., Berry R. (2006) Evidence for the formation of lignin-hexenuronic acid-xylan complexes during modified kraft pulping processes. *Holzforschung* 60 (2), pp 137-142
269. Petit-Breuilh X., Zaror C., Melo R. (2004) Hexenuronic acid removal from unbleached kraft eucalyptus pulp by peroxymonosulfuric acid. *Journal of the Chilean Chemical Society* 49 (4), pp 355-360
270. Zhao X., Zhang T., Zhou Y., Liu D. (2007) Preparation of peracetic acid from hydrogen peroxide: Part I : Kinetics for peracetic acid synthesis and hydrolysis. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 271 (1-2), pp 246-252
271. Pesman E., Kalyoncu E.E., Kirci H. (2010) Sodium Perborate Usage instead of Hydrogen Peroxide for the Reinforcement of Oxygen Delignification. *Fibres & Textiles in Eastern Europe* 18 (6), pp 106-109
272. Leduc C., Daneault C., Ye H., Lavallee H.C. (2007) Sodium percarbonate in the bleaching of mechanical pulps (softwood and hardwood) - efficiency and environmental impact. *Appita Journal* 60 (3), pp 241-244
273. Danielewicz D., Surma-Ślusarska B. (2007) Extended oxygen delignification of birch kraft pulp. *Fibres & Textiles in Eastern Europe* 15 (1), pp 95-100
274. TAPPI Standards (1997) TAPPI Test Methods. Atlanta
275. Wise L.E., Marphy M., D'Adieco A. (1946) Analysis of Cellulose. *Paper Trade Journal* 122 (2), pp 35-43
276. Normas UNE AEN/CTN 57 Celulosa y Papel ASPAPEL. Asociación Española de Normalización y Certificación (AENOR)
277. Montgomery D.C. (1991) Diseño y Análisis de Experimentos. Grupo Editorial Iberoamericana. Mexico, pp 589
278. Aknazarova S., Kafarov V. (1982) Experiment Optimization in Chemistry and Chemical Engineering. Mir Publisher. Moscow
279. Dixon J.P. (1988). BMDP Statical Software Manual. University of California Press, Berkeley
280. Draper N., Smith H. (1981) Applied Regression Analysis. Wiley. New York
281. Jiménez L., Jiménez R., Rodríguez A., Calero A., Mutjé, P. (2002) Materias primas no madereras para la fabricación de papel. V Congreso Iberoamericano de Investigación en Celulosa y Papel CIADICYP
282. Aracri E., Vidal T. (2011) Xylanase- and laccase-aided hexenuronic acids and lignin removal from specialty sisal fibres. *Carbohydrate Polymers* 83 (3), pp 1355-1362

-
283. Cadena E.M., Vidal T., Torres, A.L. (2010) Can the laccase mediator system affect the chemical and refining properties of the eucalyptus pulp? *Bioresource Technology* 101, pp 8199-8204
284. Loureiro P.E.G., Evtuguin D.V., Carvalho M.G.V.S. (2011) The final bleaching of eucalypt kraft pulps with hydrogen peroxide: relationship with industrial ECF bleaching history and cellulose degradation. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 86 (3), pp 381-390
285. Leduc C., Martel J., Daneault C. (2010) Efficiency and effluent characteristics from $Mg(OH)_2$ -based peroxide bleaching of high-yield pulps and deinked pulp. *Cellulose Chemistry and Technology* 44, pp 271-276
286. Tavallali A., Ziaie-Shirkolaee Y. (2010) Comparative Study on the Characteristics of Environmental Friendly Bleaching of Organosolv Non Wood Pulps by Hydrogen Peroxide. *Journal of Chemical Engineering of Japan* 43 (2), pp 109-114
287. Bajpai P. (2010) *Environmentally – friendly production of pulp and paper*. Copyright by Wiley & Sons, New Jersey, pp 357
288. Granholm K., Harju L., Ivaska A. (2010) Desorption of metal ions from kraft pulps. Part 1. Chelation of hardwood and softwood kraft pulp with EDTA. *BioResource* 5 (1), pp 206-226
289. Barberá L., Pélach M.A., Pérez I., Puig J., Mutjé P. (2011) Upgrading of hemp core for papermaking purposes by means of organosolv process. *Industrial Crops and Products*. Article in Press
290. Press W.H., Teukolsky S.A., Vetterling W.T., Flannery B.B. (1992) *Numerical recipes, C: The Art of Scientific Computing*. Cambridge University Press.
291. More A., Toraldo A. (1989) Algorithms for Bound Constrained Quadratic Programming Problems. *Numerische Mathematik*, 55, pp 377-400